Beiträge zur Kenntnis oxydierter Zellulose.

Untersuchungen über
die chemische Natur von Hypochlorit-Oxyzellulosen,
den Nachweis oxydierter Zellulose,
die Frage der Oxyzellulose-Bildung beim Anilinschwarz-Prozess.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

FRITZ LORENZ
aus BROMBACH
(Baden)

EDITIONS „ALSATIA" ST-LOUIS
1932

Beiträge zur Kenntnis oxydierter Zellulose.

Untersuchungen über
die chemische Natur von Hypochlorit-Oxyzellulosen,
den Nachweis oxydierter Zellulose,
die Frage der Oxyzellulose-Bildung beim Anilinschwarz-Prozess.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

FRITZ LORENZ
aus BROMBACH
(Baden)

EDITIONS „ALSATIA" ST-LOUIS
1932

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. P. Ruggli.

Basel, den 18. Februar 1932.

Prof. Dr. A. Buxtorf
Dekan

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

IN DANKBARKEIT
MEINEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544316_0010

INHALT.

I. ALLGEMEINER TEIL.

1. Allgemeine Bemerkungen über die Oxyzellulose und die Besprechung ihrer Literatur.
2. Die Eigenschaften der Oxyzellulose und die Methoden zu ihrer Bestimmung.
   a) Die Reduktionsfähigkeit der Oxyzellulose
      gegenüber Metallsalzen,
      gegenüber anderen Substanzen.
   b) Das Verhalten der Oxyzellulose gegen Alkalien.
   c) Die Säureeigenschaften der Oxyzellulose.
   d) Das Verhalten der Oxyzellulose gegen Farbstoffe.
   e) Das Verhalten von Lösungen der Oxyzellulose.
   f) Kritik der Oxyzellulose — Nachweismethoden.
3. Ueber die chemische Natur der Oxyzellulosen und Vorstellungen über den oxydativen Abbau der Zellulose.
   a) Die Oxydation des Zellulosemoleküls.
   b) Die micellaren und mikroskopischen Veränderungen bei der Zelluloseoxydation.
4. Die Bildung der Oxyzellulose bei einigen praktisch wichtigen Prozessen.
   a) Die Oxyzellulosebildung unter Einfluss des Lichts.
   b) Die Oxyzellulosebildung bei der Chlorbleiche.
   c) Die Oxyzellulosebildung durch Luft bei Gegenwart von Alkali.
   d) Die Oxyzellulosebildung beim Zeugdruck.

II. SPEZIELLER TEIL.

Das Ausgangsmaterial.

1. Untersuchungen über die chemische Natur von Hypochlorit-Oxyzellulosen.
   a) Die Extraktion der Oxyzellulose :
      Kupferzahl und Ausgangsmaterial.
      Extraktion im Soxleth mit Wasser.
      Extraktion mit feuchtem Wasserdampf.
   b) Die Untersuchung der extrahierten Substanz :
      Die äussere Struktur.
      Das Reduktionsvermögen.
      Der Säurecharakter.
      Der Drehwert in Kupferoxydammoniak.
   c) Die Untersuchung des Extraktes :
      Darstellung des Ausgangsmaterials und Vorverarbeitung.
      Die Fällung mit neutralem Bleiacetat.
      Die Fällung mit basischem Bleiacetat.
      Das Filtrat der Bleifällungen.
2. Untersuchungen über den Nachweis oxydierter Zellulose.
   a) Ueber einen neuen qualitativen Oxyzellulose-Nachweis mittels Bleiacetat und Cochenille.
   b) Ausarbeitung der Reaktionen mit Zinnchlorür und Bleiacetat zu quantitativen Reaktionen :
      Die quantitative Zinnbestimmung.
      Die quantitative Bleibestimmung.
   c) Die chemische Natur der Reaktionen mit Zinnchlorür und Bleiacetat :
      Die Zinnchlorürreaktion.
      Die Bleiacetatreaktion.
3. Ueber die Frage der Oxyzellulosebildung beim Anilinschwarzprozess.

I. ALLGEMEINER TEIL.

1. Allgemeine Bemerkungen über die Oxyzellulose und die Besprechung der Literatur.

Jedes Oxydationsmittel, das in genügender Konzentration und genügend lange Zeit auf irgend ein Zellulosematerial einwirkt, verändert dieses so, dass es an Festigkeit einbüsst und bei chemischer Untersuchung Reaktionen liefert, welche unveränderte Zellulose nicht oder nur in vermindertem Masse zu liefern imstande ist.

Bevor es in Angriff genommen werden kann, eine Darstellung all jener Eigenschaften zu geben, die für oxydierte Zellulose typisch sind, und jene Bedingungen aufzuzeigen, die in der Technik durch Oxydationsmittel zu einer Faserschädigung führen, muss zunächst einiges vorausgeschickt werden.

Man ist sich darüber klar, dass bei der ungeheuren, seit, der Prägung des «Oxyzellulose»-Begriffes durch Witz[1]) geschaffenen Literatur es unmöglich ist, eine nur annähernd umfassende Zusammenstellung der einschlägigen Arbeiten zu geben. So muss beispielsweise auf eine Besprechung der ungeheuren Fülle rein präparativer Arbeiten verzichtet werden. Dies kann umso eher geschehen, als neuere Arbeiten über die Natur der «Oxyzellulose» den problematischen Charakter des Oxyzellulosebegriffs als solchen klargestellt haben. All die Hunderte von Präparaten oxydierter Zellulose, gewonnen durch Variation von Oxydationsmittel und Oxydationsbedingungen, haben heute ihre Daseinsberechtigung als «Oxyzellulosen» im althergebrachten Sinn chemisch definierter Produkte verloren. An ihre Stelle tritt die Vorstellung von in ihrem Feinbau physikalisch mehr oder minder veränderter, chemisch aber intakter Zellulose, in welcher Abbauprodukte in geringer Menge gleichmässig verteilt sind, wodurch Reaktionen einer chemisch veränderten Zellulose vorgetäuscht werden können.

Diese Erkenntnis erübrigt es, die Unzahl der registrierten Präparate aufzuzählen und zu versuchen, sie genau nach ihren Eigenschaften zu differenzieren; denn jede noch so geringe Aenderung einer Oxydationsbedingung schafft ein Material, dessen Eigenschaften in mehr oder minder weitem Masse variieren. Man hat sich damit begnügt, die gemeinsamen Eigenschaften oxydierter Zellulose aufzuzählen, welche gegenüber unveränderter Zellulose als typisch gelten, und hat versucht, sie unter Aufzeigung der Literatur zu besprechen. Was die Arbeiten betrifft, die sich mit der Bildung der «Oxyzellulose» beschäftigen, so wird nur über diejenigen referiert, die eine Untersuchung der Vorgänge und Bedingungen bei technischen Prozessen zum Inhalt haben. Auch hier scheint jedoch eine willkürliche Beschränkung auf die praktisch Wichtigsten aus räumlichen Gründen geboten.

[1]) Bull. Rouen 1882, 454; 1883, 222.

Zahlreiche Autoren ziehen es vor, anstatt von «Oxyzellulose» wissenschaftlich exakter von «oxydierter Zellulose» zu sprechen. Wenn der in der Textilpraxis noch ausschliesslich verwendete Ausdruck «Oxyzellulose» hier weitgehend beibehalten wird, so geschieht dies nicht, um damit die chemische Einheitlichkeit oxydativ veränderter Zellulose zu dokumentieren, sondern um die Provenienz einer Faserschädigung zu kennzeichnen. Genau so soll unter «Hydrozellulose» nichts anderes verstanden sein, als ein durch Säureeinwirkung geschädigtes Zellulosematerial.

2. Die Eigenschaften der Oxyzellulose und die Methoden zu ihrer Bestimmung.

a) Die Reduktionsfähigkeit der Oxyzellulose.

Die Reduktionsfähigkeit gegenüber Metallsalzen.

Dass oxydierte Zellulose zur Reduktion gegenüber Fehling'scher Lösung befähigt ist, erkannte erstmalig Witz[1]) beim Studium seiner mit Chlorkalk dargestellten Produkte. Spätere Arbeiten[2]) beschreiben dieses Verhalten als charaktristisch für jedwede oxydierte Zellulose, unabhängig davon, welches Oxydationsmittel zur Anwendung kommt. Dieses für manche Zucker charakteristische Verhalten, sowie das gleichzeitige Vorhandensein anderer typischer Aldehydreaktionen (siehe unten) liessen vermuten, dass Aldehydgruppen für das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung verantwortlich zu machen sind.

Die erste und für lange Zeit einzige Methode zur zahlenmässigen Erfassung dieser durch Oxydaton entstandenen reduzierenden Gruppen ist von Schwalbe[3]) auf der Basis der Zuckerbestimmungsmethode von Bertrand[4]) ausgearbeitet worden. Sie besteht im wesentlichen darin, dass man das zu prüfende Material unter Verwendung einer besonderen Apparatur mit alkalischer Fehling'scher Lösung längere Zeit erhitzt und das abgeschiedene Kupferoxydul quantitativ elektrolytisch bestimmt. Die Art dieser Bestimmung bringt es mit sich, dass zunächst auch ein Teil des von der Zellulose nur absorbtiv gebundenen zweiwertigen Kupfers mit in die Cu_2O-Analyse eingeht und somit zur Korrektur eine zweite Bestimmung dieses Anteils notwendig wird.

[1]) Bull. Rouen 1882, 454; 1883, 222.
[2]) Zusammengestellt bei K. Hess «Die Chemie der Cellulose», Leipzig 1928, S. 457.
[3]) Z. angew. 1910, 924.
[4]) Bull. soc. chim. France 1906, 1285.

Der auf diese Weise erhaltene Reduktionswert, ausgedrückt in gr abgeschiedenem Cu_2O pro 100 gr Prüfmaterial, wird als «korrigierte Kupferzahl» bezeichnet.

Vorschläge zu einer Abänderung der etwas umständlichen und zeitraubenden Methode sind in der Folge sehr zahlreich gemacht worden. So bestimmt Faleke[1]) das reduzierte Kupfer als Cu_2S, Dokkum[2]) vereinfacht die Bestimmung des Cu_2O in Anlehnung an eine Methode von Schoorl[3]) durch jodometrische Titration des unverbrauchten Kupfersalzes. Ein sehr einfaches und absolut sicheres Verfahren, das heute allgemein Eingang gefunden hat, wird von Hägglund[4]) angegeben. Man löst hierbei, analog wie Bertrand[5]) bei Zuckerbestimmungen in Vorschlag bringt, das abfiltrierte Cu_2O in einer Mischung von Ferriammonsulfat und Schwefelsäure und titriert diese Lösung mit Permanganat. Es erübrigt sich sowohl hier als auch bei der Methode von Dokkum eine besondere Bestimmung des absorbierten Cuprisalzes, der «Zellulosezahl» auszuführen.

Was den Reduktionsprozess selbst betrifft, so glaubt man auch für ihn durch Aenderung der Bedingungen Verbesserungsvorschläge machen zu müssen. Der mitunter sehr lästigen Selbstzersetzung der Fehling'schen Lösung in der Hitze, die ein Schwanken der Werte verursacht, suchen Staud und Gray[6]) dadurch zu begegnen, dass sie das Verhältnis Kupfersulfat: Seignettesalz zu Gunsten des letzteren verschieben. Aus demselben Grunde vermeiden sie das Kochen und erwärmen mit einer verdünnten Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade. Die relativ hohen Kupferzahlen, die für reine Zellulose und schonend aufgeschlossene Zellstoffe mit der Schwalbe'schen Methode erhalten werden und einen Eingriff der heissen Fehlinglösung in das Zellulosemolekül vermuten lassen, veranlassen Braidy[7]) und Koehler und Marqueyrol[8]) auf die Verwendung von Seignettesalz überhaupt zu verzichten. Anstatt dessen bringen sie eine Lösung von Kupfersulfat in Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat zur Anwendung. Clibbens und Geake[9]) unterziehen diese Methode einer eingehenden Besprechung und rühmen neben der Einfachheit ihrer Ausführung ihr grössere Empfindlichkeit. Ungeschädigte Zellulose gibt äusserst kleine Werte, Oxyzellulose höhere als mit der Schwalbe'schen

[1]) Schwalbe und Sieber, «Die Betriebkontrolle in der Zellstoffindustrie», Berlin 1922, S. 237.
[2]) Monatsschr. Textil-Ind. 1925, 212.
[3]) Chemisch Weekblad 1912, 678.
[4]) Papierfabrikant 1919, 301.
[5]) (loc. cit.)
[6]) Journ. Ind. Eng. Chem. 1925, 741.
[7]) Rev. Gen. Mat. Col. 1921, 35.
[8]) Mém. Rondres 1921, 73; Ref. Clibbens und Geake, (loc. cit. 9).
[9]) Textile Inst. 1924, 27.

Methode, ein Befund, der von Wenzl[1]) und auch von Korte[2]) bestätigt werden kann. Als nachteilig für die Braidy'sche Methode wäre eine Beobachtung von Häggl und[3]) zu buchen, derzufolge schon geringfügige Aenderungen der Erhitzungstemperatur ein beträchtliches Schwanken des Reduktionswertes zur Folge haben. Barthelemy[4]) endlich arbeitet in einer Stickstoffatmosphäre, um den störenden Einfluss des Luftsauerstoffes auszuschalten.

Den Nachweis für die oben ausgesprochene Vermutung, dass das siedende Alkali bei der Kupferzahlbestimmung nach Schwalbe tatsächlich einen Abbau der Zellulosesubstanz unter Freilegung neuer reduzierender Gruppen bewirkt, führen Hess, Weltzien und Messmer[5]): Sie zeigen, dass alkalilösliche Zellulosen, deren chemische Intaktheit erwiesen ist, durch Ueberführen in die beständige und widerstandsfähige Normann'sche Kupfer-Alkaliverbindung soweit gegen den Angriff des heissen Alkali geschützt werden, dass sie gegen Fehlinglösung eine wesentlich geringere Reduktionsfähigkeit als vordem aufweisen. Weltzien und Nakamura[6]) arbeiten unter diesem Gesichtspunkte eine Bestimmungsmethode des Reduktionsvermögens alkalilöslicher Zellulosen aus. Die Kupferzahlen liegen wesentlich tiefer als die nach Schwalbe erhaltenen, vor allem aber liefert eine Wiederholung der Bestimmung am gleichen Material den Wert O, während die Schwalbezahlen erst im Laufe mehrerer Wiederholungen auf O abklingen. Da die Methode auf alkaliunlösliche Materialien nicht übertragbar ist, ist ihrer Anwendung naturgemäss eine enge Grenze gesetzt.

Den Methoden von Schwalbe und Koehler-Braidy, das Reduktionsvermögen von oxydierten Zellulosenmaterialien durch Ermittlung einer «Kupferzahl» zahlenmässig zu bestimmen, ist in neuerer Zeit eine weitere von Häggl und[7]) hinzugefügt worden. Sie übernimmt direkt die von Bertrand[8]) zur Glukosebestimmung angegebene Lösung und begnügt sich mit einer Kochdauer von wenigen Minuten; die Werte korrespondieren etwa mit den nach Schwalbe erhaltenen. Andererseits schlägt Wenzl[9]) vor, an Stelle des Seignettesalzes ein Gemisch von Zitronensäure und Soda zu verwenden; die Bestimmungen sollen genau und gut reproduzierbar sein. Kritische Untersuchungen über diese beiden Methoden stehen noch aus. Endlich soll noch eine Arbeit von

[1]) Wochenbl. f. Papierfabr. 1925, 994, 1024.
[2]) Melliands Textilber. 1925, 663.
[3]) Cellulosechem. 1930, 1.
[4]) Rev. univ. Soies et Soies artif. 1930, 1111. Ref. Cent. 1930, II, 2594.
[5]) Ann. 435, 51 (1923).
[6]) Ann. 440, 290, (1924).
[7]) (loc. cit.)
[8]) (loc. cit.)
[9]) Techn. u. Chem. Papier- und Zellstoffabr. 1929, 109.

Ristenpart[1]) Erwähnung finden, die sich mit der Schwierigkeit beschäftigt, Kupferzahlen an gefärbten Prüflingen zu bestimmen: Nach Abscheidung des Cu_2O und nachfolgender Oxydation gelangt das Kupfer als Tetramminkomplex kolorimetrisch zur Bestimmung.

Es liegt in der Natur der nachzuweisenden — vermutlich aldehydischen — Gruppen, dass die Art der Vorbehandlung, die die Oxyzellulose erfährt, einen weitgehenden Einfluss auf den Reduktionswert ausübt. Es gilt dies in weitestem Sinne, sowohl für die Kupferzahl als für alle noch zu besprechenden Reaktionen, welche die Bestimmung der Reduktionsfähigkeit der Oxyzellulose einem Metallsalz gegenüber zum Inhalt haben. So weist schon Witz[2]) darauf hin, dass das Reduktionsvermögen nach Behandeln des zu prüfenden Materials mit heissem Alkali verschwindet. Schwalbe und Bay[3]), Clibbens, Geake und Readge[4]) und zahlreiche andere können diese Beobachtung bestätigen. Dass selbst die Alkalinität des Oxydationsmittels in diesem Sinne eine Rolle spielt, zeigen Birtwell, Clibbens und Ridge[5]), Wenzl[6]) und auch Korte[7]). Abgesehen von der peptisierenden Wirkung des Alkalis auf Oxyzellulose, wodurch ein Teil der reduzierenden Substanz der Bestimmung entzogen werden kann, ist es sehr unwahrscheinlich, dass Aldehydgruppen aus einer solchen Vorbehandlung unverändert hervorgehen. — Von nicht geringem Einfluss auf die Grösse der erzielten Kupferzahlen soll auch die Zerteilungsform sein, in der das Material der Bestimmung zugeführt wird. Bray und Chen Liu[8]) empfehlen für Gewebe eine Zerteilungsgrösse von $^1/_8$ inches, während Jonas und Drössel[9]) lose Baumwolle vor der Bestimmung erst mit Glaskugeln schütteln und dann eine Nacht in Wasser quellen lassen.

Witz[10]) beobachtete unter anderem, dass seine Oxyzellulosen sich durch Nessler's Reagens intensiv orange färbten. Die von Ditz[11]) durch Oxydation von Baumwolle mit Persulfatlösungen erhaltenen Produkte reduzierten nach einiger Zeit zu grauem metallischem Quecksilber. Da eine grosse Anzahl alipathischer Aldehyde eine ähnliche Reduktionswirkung auf Nesslers Reagens ausüben, sah sich Ditz veranlasst, dieses Verhalten der Oxyzellu-

[1]) Melliands Textilber. 1925, 830.
[2]) Bull. Rouen 1883, 231.
[3]) cit. bei Schwalbe u. Sieber, Betriebskontrolle 1922, S. 238.
[4]) Textile Inst. 1927, 277.
[5]) Textile Inst. 1925, 13.
[6]) Wochenbl. f. Papierfabr. 1925, 994, 1024.
[7]) (loc. cit.)
[8]) Zitiert bei Wenzl (loc. cit.).
[9]) Papierfabrikant 1929, 108.
[10]) (loc. cit.)
[11]) Journ. prakt. Chem. 1908, (78) 343.

lose auf ihren Aldehydcharakter zurückzuführen. Es ist wohl der leichten Ausführbarkeit der Reaktion zuzuschreiben — es genügt ein einfaches Betupfen des Prüflings in der Kälte — dass sie als qualitative Probe auf Oxydationsschäden in der Textilpraxis eine ziemliche Verbreitung erlangt hat. So empfiehlt Schmidt[1]) das Nessler'sche Reagens als zuverlässig und eindeutig. Ein von Rhodes[2]) zum Zwecke der Differenzierung verschiedener Kunstseidensorten modifiertes Reagens wird von Baur[3]) auf seine Eignung zum Nachweis von Oxyzellulose geprüft. Auch hiermit erhält man Färbungen die über braun nach grau übergehen und deren Intensität je nach dem Grade der Schädigung variiert.

Eine ähnliche reduzierende Wirkung wie die auf Kupfer- und Quecksilbersalze ist die Oxyzellulose imstande auf Eisensalze auszuüben. Die erste Beobachtung dieser Art findet sich bei Schwalbe[4]), derzufolge Oxyzellulose sich in einem Gemisch von Ferrichlorid und Ferricyankalium blauschwarz anfärbt. Dieselbe Mischung wird neuerdings von Erman[5]) unter Angabe einer genauen Rezeptur als qualitatives Reagens auf Oxyzellulose vorgeschlagen. Grössere Bedeutung als dieser qualitativen Probe scheint dem Verfahren von Freiberger[6]) zuzukommen, das die Reduktionsfähigkeit oxydierter Zellulose gegenüber einer alkalischen Ferricyankaliumlösung misst. Das nach längerem Erhitzen unverbraucht gebliebene Ferrisalz wird durch Titration auf jodometrischem Wege ermittelt und so der Grad der stattgehabten Umsetzung errechnet. An genannter Stelle veranschaulicht Freiberger zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode. Eine Kritik von anderer Seite steht noch aus. Im Zusammenhang erscheint es interessant, noch eine Arbeit von Knecht und Hibbert[7]) zu erwähnen, die den Grad der oxydierenden Wirkung von Kaliumferricyanid auf einige Kohlenhydrate studieren.

Der Reihe der durch Oxyzellulose reduzierbaren Metallsalze schliesst sich das Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung an. Die erst Beschreibung dieser Reaktion erscheint durch Bumcke und Wolffenstein[8]). Zum Nachweis feiner Abstufungen in der Schädigung halten Sommer und Markert[9]) eine solche Lösung von bestimmter Konzentration für besonders geeignet. Es sei bezüglich dieser in der Literatur wenig erwähnten Reaktion

[1]) Melliands Textilber. 1930, 368.
[2]) Textile Inst. 1929, 55.
[3]) Färber-Ztg. 1929, 153.
[4]) Zitiert bei Schwalbe, «Die Chemie der Cellulose», Berlin 1911, S. 251.
[5]) Journ. Soc. Dyers Col. 1928, 303.
[6]) Melliands Textilber. 1930, 127, 775.
[7]) Journ. Chem. Soc. 1925, 2854.
[8]) Ber. 32, 2493, (1899).
[9]) Monatsschr. Textil-Ind. 1931, 132, 173.

lediglich auf ihre Ausarbeitung durch Götze[1]) und Sommer[2]) hingewiesen. Eine von Götze[3]) auf der Grundlage dieser Reaktion geschaffene quantitative Bestimmungsmethode arbeitet in der Weise, dass das nach dem Erhitzen abgeschiedene Silber in Salpetersäure gelöst und mit Rhodanammonium titriert wird. Da die erste Kochung noch nicht alle reduzierenden Gruppen erfasst, wird die Bestimmung so oft wiederholt, bis ein konstanter «Grundwert» erreicht wird. Aus der Summe der Werte für alle Einzelabkochungen errechnet sich nach Abzug des Gundwertes die wahre Reduktionsfähigkeit der zu prüfenden Substanz. Die etwas grössere Umständlichkeit der Methode scheint der Grund zu sein, weshalb sie praktisch kaum Eingang gefunden hat.

Die Reduktionsfähigkeit gegenüber anderen Substanzen.

Die Reduktionsfähigkeit oxydierter Baumwolle lässt sich, wie Scholl[4]) gezeigt hat, sehr schön veranschaulichen, wenn eine schwache Ausfärbung von Flavanthren in verdünntem Alkali gekocht wird: Die gelbe Farbe verschwindet und geht in das Dunkelblau der Küpe über. Dasselbe Verhalten zeigen in mehr oder minder starkem Masse eine ganze Reihe von Küpenfarbstoffen, zum Beispiel Pyranthron, Antrachinonanzin und andere. Nach Erman[5]) lässt sich dieser Demonstrationsversuch nach geringen Abänderungen in den Versuchsbedingungen gut als qualitative Reaktion auf Oxyzellulose gebrauchen. Knecht und Thompson[6]) konnten in ähnlicher Weise mit einer hochoxydierten Zellulose Methylenblau zur farblosen Leukoverbindung reduzieren; Azofarbstoffe scheinen schwieriger reduzierbar zu sein.

Als Körper mit typischen Aldehydeigenschaften reagiert Oxyzellulose auch mit fuchsinschwefliger Säure. Ob diese Reaktion von sämtlichen Oxyzellulosen gegeben wird, ist strittig. v. Faber und Tollens[7]) stellen Violettfärbung durch mit Brom und Kalk hergestellte Oxydationsprodukte fest, Bumcke und Wolffenstein[8]) durch Hydroperoxyd-Oxyzellulosen, Lunge und Bébié[9]) durch Nitrierungsprodukte der Zellulose; andererseits will Schwalbe[10]) zweifelhafte Fälle beobachtet haben. Ein besonders empfindliches Reagens, das auf alle Präparate

[1]) Seide 1926, 429, 470.
[2]) Monatsschr. Textil-Ind. 1927, 116.
[3]) Melliands Textilber. 1927, 624, 696.
[4]) Ber. 44, 1312, (1911).
[5]) Journ. Soc. Dyers Col. 1912, 132.
[6]) Journ. Soc. Dyers Col. 1920, 251.
[7]) Ber. 32, 2592, (1899).
[8]) (loc. cit.)
[9]) Z. angew. 1901, 510.
[10]) Z. angew. 1907, 2171.

von genügend hohem Oxydationsgrad ansprechen soll, ist von Heuser und Stöckigt[1]) angegeben werden.

Das schon von Cross und Bevan[2]), Witz[3]) und anderen beobachtete Verhalten, mit Phenylhydrazin gelb gefärbte, unlösliche Osazone zu bilden, ist von Nastukoff[4]) als Charakteristikum aller Oxyzellulosen erkannt und von ihm in zahlreichen Arbeiten untersucht worden. Der von Präparat zu Präparat wechselnde, gegenüber reiner Zellulose erhöhte Stickstoffgehalt, schien als Mass für den Oxydationsgrad Anwendung finden zu können. Einige Schwierigkeiten bereitete nur die Abhängigkeit der erhaltenen Stickstoffwerte von den äusseren Umständen der Herstellungsweise, wie Art und Dauer des Erhitzens, Extraktion des nicht gebundenen Phenylhydrazins u. s. f. Eine von Staud und Gray[5]) verbesserte Darstellungsmethode von Vignon[6]) betont die Zuverlässigkeit der erhaltenen Stickstoffwerte, vor allem ihre Parallelität zu den Kupferzahlen. Während die Genannten zur Bestimmung des Osazonstickstoffes eine verbesserte Methode nach Devarda in Vorschlag bringen, reduziert Knecht[7]) das Osazon mit Titantrichlorid und titriert den Ueberschuss an Titansalz mit Kristallscharlach zurück, eine Methode, die zuvor an anderen Kohlehydratosazonen eingehend geprüft wurde.[8]) Es ist bemerkenswert, dass die Knecht'sche Methode zur Stickstoffbestimmung grundsätzlich anders arbeitet als die der vorgenannten Autoren. Sie verzuckert zuerst die zu prüfende Substanz und stellt dann quantitativ das Glukosazon her. Während so reine Zellulose nach der Verzuckerung nahezu 100 % des zu erwartenden Osazonstickstoffs durch Titration errechnen lässt, liefert oxydierte Zellulose Werte, die entsprechend tiefer liegen.

b) Das Verhalten der Oxyzellulose gegen Alkalien.

Aeltere Arbeiten[9]) führen ausnahmslos die Löslichkeit der Oxyzellulose in Natronlauge und die Gelbfärbung der alkalischen Lösungen beim Erwärmen als Charakteristika aller oxydierten Zellulosen an. Was die Löslichkeit in Alkalien betrifft, so schwankt sie mit der Art des angewandten Oxydationsmittels, dem Oxydationsgrade, der Laugenstärke, der Temperatur und endlich der Art

---

[1]) Cellulosechem. 1922, 61.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, 206, 291.
[3]) Bull. Rouen 1882, 448.
[4]) Bull. Mulhouse 1892, 493; Ber. 33, 2237, (1900); Ber. 60, 2591 (1927).
[5]) Journ. Ind. Eng. Chem. 1929, 80.
[6]) Bull. Soc. Chim. 1899, 60.
[7]) Melliands Textilber. 1925, 507.
[8]) Journ. Chem. Soc. 1924, 2009.
[9]) Vergleiche die umfassende und eingehend besprochene Zusammenstellung älterer Arbeiten bei Schwalbe, S. 221-259, besonders S. 248-249.

der Vorbehandlung, die das Präparat erfahren hat. So ist es weiter nicht verwunderlich, dass bei der Unzahl von Präparaten, die in der Literatur beschrieben sind, gleichzeitig alle Uebergänge besetzt sind von der NaOH-unlöslichen bis zu der NH_3-löslichen Oxyzellulose. Die Unterschiede einzelner Oxyzellulosepräparate in ihrem Verhalten gegenüber verdünntem Alkali benützt Nastukoff[1]) zu einer Einteilung in α-, β- und γ-Oxyzellulosen, wobei sie je nach ihrer Löslichkeit in einer dieser 3 Gruppen rangieren.

Die Methode, Oxyzellulose nach dem Grade ihrer Löslichkeit in Natronlauge zu bestimmen, erhält etwas problematischen Charakter durch den Nachweis alkalilöslicher, chemisch unveränderter Zellulose durch Hess und Mitarbeiter[2]), ferner durch die Tatsache, dass auch unveränderte Faserzellulose beträchtliche Mengen Substanz bei Alkalieinwirkung abzugeben vermag; es sei hier auf einige diesbezügliche Arbeiten hingewiesen, so die von D'Ans und Jäger[3]) und Fukushima und Takamatsu.[4]) Ueber das Maximum der Löslichkeit in Abhängigkeit von Laugenkonzentration und Temperatur bestehen bei den genannten Forschern weitgehende Widersprüche. Birtwell, Clibbens und Geake[5]) können sowohl bei geschädigter Zellulose als auch bei unverändertem Material die Menge löslicher Substanz noch wesentlich erhöhen, wenn sie einer Behandlung mit konzentrierter Natronlauge eine solche mit verdünnter folgen lassen.

Angesichts dieses Verhaltens chemisch unveränderter Zellulose versagt naturgemäss die Alkalimethode als typisches Mittel zum Nachweis einer oxydativen Schädigung. Andereseits hat die Erfahrung gezeigt, dass der Wert von Zellulosefasern für technische Zwecke sehr wohl nach dem Grade der Alkalilöslichkeit beurteilt werden kann, unbekümmert darum, wodurch die vermehrte Alkalilöslichkeit bedingt ist. Es sei hier an die Bestimmung des sog. α-Zellulosegehaltes[6]) in der Technik erinnert. In genauer Anlehnung an diese Methode bestimmen Lenze, Pleus und Müller[7]) den Gehalt an Oxyzellulose in Zellstoffen durch Ermittlung des in 17%iger Natronlauge löslichen Anteils. Sehr grosse praktische Verbreitung hat ein Verfahren von Kauffmann[8]) gefunden, das eine wesentlich verdünntere Lauge zur Anwendung bringt. Die Methode arbeitet so, dass das zu untersuchende Material mit 3%iger Natronlaue abgekocht wird. Der lösliche Anteil lässt sich

[1]) Ber. 34, 719, 3589, (1901).
[2]) Ann. 435, 10, 111, 125, (1923); Zeitschr. f. angew. 1923, 504; Ann. 444, 298, (1925).
[3]) Cellulosechem. 1925, 146.
[4]) Cellulose Industry 1929, 5; Ref. Cent. 1930, I, 1246.
[5]) Textile Inst. 1928, 349.
[6]) Vergl. Hess, S. 253.
[7]) Journ. prakt. Chem. 1920, 259.
[8]) Melliands Textilber. 1923, 333, 385. 1925, 591.

in saurer Lösung leicht Erhitzen mit einem Ueberschuss einer eingestellten Permanganatlösung zu Kohlensäure und Wasser aufoxydieren, sodass der titrimentisch festgestellte Verbrauch an Permanganat ein Mass für die gelöste Oxyzellulose bildet. Eine Wiederholung der Alkalikochung schickt wieder Substanz in Lösung und das so lange, bis ein «Grundwert» erreicht wird. Es ist dies der Punkt, wo die Menge abgekochter Substanz sich nicht mehr verringert. Die Summe aller Einzelabkochungen abzüglich des Grundwertes liefert, in ccm der zur Oxydation verbrauchten n/10 Permanganatlösung ausgedrückt, die sog. «Permanganatzahl». In einer Reihe von Arbeiten macht Haaga[1]) diese Methode zum Gegenstand eingehender Untersuchungen. Die Oxydierbarkeit der mit Lauge abgekochten Produkte wird an Hand zahlreicher definierter Kohlehydrate geprüft, die Abhängigkeit der Abkochzahlen vom Oxydationsgrad der Prüflinge studiert, die Anteile von α -, β - und γ -Oxyzellulose an geschädigter Ware bestimmt.

Die Beobachtung, dass manche Oxyzellulosen wohl in 10%igem, nicht aber in 3%igem Alkali löslich sind, veranlasst Minajeff und Medwiediev[2]), das Kauffmann'sche Abkochverfahren dahingehend abzuändern, dass sie stärkere Laugen zur Anwendung bringen; da sie ausserdem Luftoxydation des alkalischen Materials während des Kochens befürchten, lassen sie den Lösungsprozess in der Kälte vor sich gehen. Die Titration der gelösten Anteile erfolgt mit saurer Bichromatlösung. Andererseits behält Bergmann[3]) die ursprüngliche Kauffmann'sche Methode bei, ersetzt jedoch ebenfalls durch eine stärkere Lauge.

Aus den erhaltenen Abkochzahlen einen genauen prozentualen Gehalt einer Substanz an Oxyzellulose zu errechnen, ist — nach den neueren Anschauungen, die sich mit diesem Begriff verknüpfen — absolut von der Hand zu weisen. Sie bilden lediglich ein praktisches Mass für den Schädigungsgrad im Sinne der Einbusse an Faserfestigkeit. Dieser Auffassung schliesst sich neuerdings auch Kauffmann[4]) an, im Gegensatz zu rechnerischen Experimenten von Minajeff und Bergmann und Anschauungen, die er früher selbst vertreten hat.[5])

Die Bestimmung der Alkalilöslichkeit als Mass für die Einbusse eines Materials an Festigkeit führt naturgemäss zu zweifelhaften Resultaten dort, wo das zu prüfende Material bereits eine alkalische Vorbehandlung erfahren hat, oder mit alkalischen Oxydationsmitteln geschädigt wurde. Es ist ohne weiteres klar, dass durch die vorzeitige Alkalibehandlung ein Teil der löslichen Sub-

---

[1]) Melliands Textilber. 1929, 137, 390, 964; 1930, 222.
[2]) Melliands Textilber. 1929, 376.
[3]) Melliands Textilber. 1930, 120.
[4]) Melliands Textilber. 1929, 378; 1930, 122.
[5]) (loc. cit.)

stanzen der eigentlichen Bestimmung entzogen werden, und es erübrigt sich, die so viel beobachtete Tatsache mit Zitaten zu belegen. Von Einfluss auf die Alkalilöslichkeit sind auch noch andere Umstände; erwähnt sei die bekannte Erscheinung[1]), dass Oxyzellulosen, wenn sie einmal einen Trocknungsprozess durchgemacht haben, ein Beträchtliches an Löslichkeit einbüssen können. Dasselbe gilt für chemisch unveränderte, alkalilösliche Zellulosen. Es soll in diesem Zusammenhange auf eine Arbeit von Lieser[2]) hingewiesen sein, der beobachten kann, dass trotz der durch Trocknung veranlassten Unlöslichkeit sonst löslicher Zellulosen deren Fähigkeit zur Viskosereaktion mittels verdünntem Alkali erhalten bleibt. Ungeschädigtes Zellulosenmaterial ist mit Laugen geringer Konzentration dazu nicht im Stande. Eine Reihe von Versuchen an verschiedenen Zellulosematerialien veranlassen ihn zu dem Schluss, dass mit dem Grade der Schädigung die Fähigkeit einer Zellulose zunimmt, mit immer verdünnteren Laugen eine Molekülverbindung einzugehen: diese wiederum kann durch die Xanthogenatreaktion charakterisiert werden. Hingegen sind speziell über Oxyzellulose Untersuchungen noch nicht angestellt worden.

Das in der Praxis viel geübte Verfahren, den Schädigungsgrad oxydierter Baumwolle nach der Intensität der Gelbfärbung zu beurteilen, die beim Erhitzen mit Alkalilaugen auftritt, wird neuerdings von Heinrich[3]) unter genauer Angabe von Erhitzungsdauer und Laugenkonzentration wieder als qualitative Bestimmungsmethode in Vorschlag gebracht. An sich ist diese Beobachtung der Gelbfärbung genau so alt wie der Oxyzellulosebegriff selbst und ist bei allen Oxyzellulosen als positive Reaktion angeführt worden.

Dass Alkalilösungen von Zellulose eine merkliche Linksdrehung aufweisen, ist von Hess[4]) gezeigt worden. Nach Murray, Staud und Gray[5]) steigt mit einer energischen Oxydation der Zellulose auch deren Drehungsvermögen und zwar unabhängig von der Alkalikonzentration der Lösungen. β- und γ-Oxyzellulosen weisen annähernd gleiche optische Drehung auf.

c) Die Säureeigenschaften der Oxyzellulose.

Neben den zahlreichen Reaktionen, welche den reduzierenden Charakter, die «Aldehydnatur» der Oxyzellulosen kennzeichnen, wurden auch solche Reaktionen beobachtet, die Schlüsse auf saure Eigenschaften derselben zulassen: Ein gegenüber un-

[1]) Vergl. diesbez. Beobachtungen durch Nastukoff (loc. cit.)
[2]) Cellulosechem. 1930, 21.
[3]) Melliands Textilber. 1930, 113.
[4]) Ber. 55, 2426, (1924); Ann. 435, 139, (1924).
[5]) J. Amer. Chem. Soc. 1930, 1508.

veränderter Zellulose schwach gesteigertes Neutralisationsvermögen und ein hoher Aschegehalt. Witz[1]) notiert eine erhöhte Affinität seiner Oxyzellulosen gegenüber schwachen Basen wie Anilin und Strichnin. Nastukoff[2]) stellt von wasserlöslichen Oxyzellulosen unlösliche Eisen- und Kupfersalze her; auch Bariumsalze werden erhalten. Er glaubt Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer organischen Säure in seinen Präparaten darin sehen zu können, dass die löslichen Oxyzellulosen beim Trocknen — anscheinend unter Laktonbildung — in eine unlösliche Modifikation übergehen. Der Beobachtung von Cross und Bevan[3]), dass durch Salpetersäureoxydation erhaltene alkalische Präparate keine Affinität zu Basen aufweisen, kann Nastukoff[4]) durch Gewinnung von Bariumsalzen einen gegenteiligen Befund entgegenhalten. Bumcke und Wolffenstein[5]) beschreiben ein interessantes Verhalten ihrer Hydroperoxyd-Oxyzellulosen. Diese verlieren durch Kochen in Alkali zwar nicht ihre Alkalilöslichkeit, hingegen verschwindet ihr Reduktionsvermögen, eine Tatsache, welche die Autoren zur Annahme einer Art Cannizarro'schen Umlagerung der Aldehydgruppen veranlasst. Dieses veränderte Produkt, die sogenannte «Acidzellulose», zeichnet sich durch hohen Aschegehalt und deutlich saure Reaktion aus, entfärbt zum Beispiel rote Phenolphtaleinlösung. Dieselben Eigenschaften stellt Haeussermann[6]) an denitrierten Zellulosenitraten fest, muss jedoch aus anderen Gründen Schlüsse auf die Gegenwart von Carboxylgruppen ablehnen. Die von ihm an Dialysierversuchen gewonnene Erkenntnis, dass Alkalilösungen von Oxyzellulose nur bei Gegenwart überschüssigen Alkalis beständig sind, stellt jedoch eher ein Argument gegen die Auffassung von Nastukoff[7]), Bumcke[8]) und Anderen dar, die solche Lösungen als die echter Salze aufzufassen geneigt sind. Hierüber wird an anderer Stelle noch zu berichten sein; hingegen haben neuere Arbeiten die Gegenwart von Carboxylgruppen in oxydierter Zellulose ganz ausser Frage gestellt. Sie sind nach Schmidt, Meinel und Zintl[9]) konduktometrisch titrierbar nach Heuser und Stöckigt[10]) lassen sie sich durch Erhitzen des Materials mit Salzsäure direkt in Form von Kohlensäure abspalten.

---

[1]) Bull. Rouen 1883, 176.
[2]) Ber. 34, 719, (1901).
[3]) Journ. Soc. Chem. 1883, 22; 1884, 206, 291, 897.
[4]) Ber. 34, 3589, (1901).
[5]) Ber. 32, 2493, (1899).
[6]) Zeitschr. f. Schiess- und Sprengwesen 1906, 305.
[7]) (loc. cit.)
[8]) (loc. cit.)
[9]) Ber. 60, 503, (1927).
[10]) Cellulosechem. 1922, 61.

Vieweg[1]) versucht als erster die Ausarbeitung einer «Säurezahl» durch Bestimmung des Mehrverbrauchs an Alkali von Oxyzellulose gegenüber Zellulose auf titrimetrischem Wege. Er kocht mit einem Ueberschuss halbnormaler Alkalilauge und titriert unverbrauchtes Alkali unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator mit Salzsäure zurück. Nach Jentgen[2]) ist diese Methode nicht so empfindlich zur Ermittlung des Schädigungsgrades wie die Kupferzahl, und Schwalbe[3]) erklärt sie für ungeeignet deshalb, weil selbst nach mehrmaligem Kochen des Prüflings noch Alkali verzehrt wird. Zuverlässigere Werte scheint eine Modifikation dieser Titration nach Schwalbe und Becker[4]) zu liefern; sie bringen eine n/100 Natronlauge zur Anwendung. Etwas umständlich wird diese Methode dadurch, dass durch eine eventuell vorher erfolgte Absättigung der Säuregruppen, z. B. durch Kalk, sich diese der Titration entziehen und dadurch eine Basizitätsbestimmung der Asche notwendig wird. Ausserdem wirkt der durch die Schwäche der Lauge bedingte äusserst unscharfe Umschlagspunkt bei der Titration erschwerend. Es sei in diesem Zusammenhange auf eine Arbeit von Clibbens und Geake[5]) hingewiesen, die eine mitunter hartnäckige Fixation von Mineralsäuren durch Oxyzellulosen beobachten können, ein Umstand, der bei der Säurezahlbestimmung zu Fehlresultaten Anlass geben kann.

Schwalbe und Becker[4]) geben weiterhin eine Vorschrift zum qualitativen Nachweis der Säuregrupen. Sie finden das von Ditz[6]) beschriebene Verhalten von Persulfat-Oxyzellulosen, welche nach Zusatz von Neutralsalz zu der wässrigen Suspension H'-Jonen in Lösung senden, an zahlreichen anderen Oxyzellulosen bestätigt und schlagen eine Kochsalzlösung mit Methylorange als Indikator zum qualitativen Nachweis von Oxydationsschäden vor. Je nach dem Schädigungsgrade nimmt die Lösung eine orange bis stark weinrote Färbung an.

Die Eigenschaft von Oxyzellulose, mit Barium Salze zu bilden, benützt Becker[7]) zur Ausarbeitung einer Bestimmungsmethode. Mit Barytwasser behandelte Proben werden nach dem Auswaschen verascht, die Asche mit Salzsäure aufgenommen, und das Barium als Sulfat gefällt und bestimmt. Versuche zeigen die trotz grosser Reduktionsfähigkeit gegen Fehling geringe Bariumaufnahme durch Hydrozellulose gegenüber einer weit grösseren durch Oxyzellulose.

---

[1]) Papierzeitg. 1909, 149.
[2]) Kunststoffe 1911, 161.
[3]) Schwalbe, S. 257.
[4]) Ber. 54, 3, 545, (1921).
[5]) Journ. Textile Inst. 1927, 168.
[6]) Chem. Ztg. 1907, 833, 844, 857.
[7]) Zellstoff und Papier 1921, 5.

Lebhaftes Interesse hat eine Arbeit von Haller[1]) gefunden, die zum Nachweis einer stattgehabten Oxydation die Fähigkeit oxydierter Zellulose benützt, aus verdünnten Zinnchlorürlösungen Zinn in einem gegenüber reiner Zellulose gesteigertem Masse aufzunehmen. Es konnte im Laufe dieser Dissertation gezeigt werden, dass auch hier in der Hauptsache eine direkte Salzbildung zwischen den oxydativ gebildeten Carboxylgruppen und zweiwertigem Zinn stattfindet. Durch Behandlung der gezinnten Proben mit Goldchlorid lässt sich leicht Gold als solches auf der oxydierten Faser niederschlagen, sodass mit wechselndem Oxydationsgrade mehr oder minder intensive rötlich-braune Färbungen erhalten werden.

Ausser der leichten Ausführbarkeit lässt sich auf einen Vorteil dieser Reaktion — wie der anderen in diesem Kapitel besprochenen — nicht genug hinweisen: Sie wird nur von oxydierter Zellulose gegeben, nicht von solcher, die auf andere Art eine Schädigung erfahren hat, zum Beispiel durch Hydrolyse. Es scheint dies bis vor kurzem die einzige leicht handliche Reaktion gewesen zu sein, mit der sich einwandfrei die Provenienz einer Faserschädigung feststellen liess. Dieser Oxyzellulose-Nachweismethode mit Zinn-Gold konnte auf Grund der Ergebnisse dieser Dissertation noch eine weitere, ebenso eindeutige Methode hinzugefügt werden. Sie beruht auf einer ähnlichen Reaktion, nämlich der Bildung eines schwerlöslichen Salzes zwischen den Carboxylgruppen der Oxyzellulose und zweiwertigem Blei.

d) Das Verhalten der Oxyzellulose gegen Farbstoffe.

Der durch die Oxydation bedingte Eingriff in das Fasergefüge der Zellulose führt in geringem Grade zu einem veränderten färberischen Verhalten der oxydierten Abkömmlinge. Diese Unterschiede in der Anfärbbarkeit von Oxyzellulose gegenüber unveränderter Zellulose sind in keinem Falle prinzipieller Natur. So beobachtet Witz[2]) eine verstärkte Affinität seiner Chlorkalk-Oxyzellulosen zu basischen Farbstoffen, besonders Methylenblau; saure Farbstoffe werden abgestossen. Während sich das erhöhte Aufnahmevermögen gegen Methylenblau mit der Zeit als gemeinsame Eigenschaft aller Oxyzellulosen erweist, ist deren Verhalten gegen substantive Farbstoffe viel umstritten.

Saget[3]) stellt fest, dass Erika und Diaminblau 2 B von oxydierter Zellulose abgestossen werden, Schwalbe[4]) kommt mit Diaminreinblau zu einem gegenteiligen Resultat. Georgievics[5])

[1]) Melliands Textilber. 1931, 257.
[2]) Bull. Rouen 1882, 454; 1883, 222.
[3]) Färber-Ztg. 1892, 41.
[4]) Schwalbe, S. 249.
[5]) Zitiert bei Schwalbe, S. 255.

wiederum kann beobachten, dass die substantive Anfärbbarkeit durch Liegenlassen des Prüfmaterials erniedrigt wird, jedoch machen auch hier einige Farbstoffe eine Ausnahme. Anscheinend spielen Faktoren in diesem Falle eine Rolle, die sich ohne weiteres nicht übersehen lassen. Als typische Farbreaktion der Oxyzellulose gibt Heermann[1]) das Verhalten gegen Rhuteniumrot an. Reine Zellulose wird nicht, Oxyzellulose stark angefärbt; nach Metha[2]) verhält sich auch Hydrozellulose abstossend.

Im Gegensatz zu den meisten bis jetzt aufgeführten Oxyzellulosereaktionen ist das Anfärbevermögen mit Methylenblau diejenige, die durch alkalische Vorbehandlung des Materials in ihrem positiven Ausfall nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigt wird. Auf einen Umstand jedoch, der den Wert dieser Reaktion als Mittel zu einem Schädigungsnachweis ausserordentlich begrenzt, macht Schwalbe[3]) aufmerksam: Lediglich gequollene (merzerisierte) Zellulose, sogenannte «Hydratzellulose», wie sie z. B. durch starke Natronlaugbehandlung erhalten wird, besitzt ebenfalls deutlich Affinität zu Methylenblau. Dasselbe gilt für Hydrozellulose[3]) und durch Alkalikochung veränderte Hydrozellulose.[4]) In neuerer Zeit finden Sommer und Markert[5]) bei einer Untersuchung des färberischen Verhaltens zahlreicher Farbstoffe gegenüber geschädigten Materialien, dass sich Hydro- und Oxyzellulose in ihrem Anfärbevermögen gegenüber Methylenblau nicht unterscheiden. Inwieweit der Ausfall der Reaktion überhaupt an eine Veränderung der Oberfläche der Zellulose gebunden ist, wie Berl und Klaye[6]) vermuten, ist fraglich. Versuche von Clibbens und Geake[7]) bestätigen eine verstärkte Anfärbbarkeit von mit Spuren von Mineralsäuren verunreinigter Zellulose. Da hierdurch noch die Möglichkeit offen ist, dass die schwache Säurenatur der Oxyzellulose gegenüber dem basischen Farbstoff sich auswirkt, erhöht sich die Undurchsichtigkeit der Reaktion.

Dieselben Autoren zeigen in einer anderen Arbeit[8]) eine Beziehung zwischen dem Aschegehalt der Prüflinge und ihrer Anfärbbarkeit auf: Mit zunehmendem Auswaschen des Aschealkalis verringert sich die Aufnahmefähigkeit für Methylenblau. Kind[9]) schreibt der von der Faser zurückgehaltenen Kieselsäure einen besonderen Einfluss zu; er lehnt die Methylenblaufärbung als Mittel

---

[1]) Färberei- und textilchemische Untersuchungen, Berlin 1923, S. 15.
[2]) Biochem. Journ. 1925, 979.
[3]) Schwalbe, S. 249.
[4]) Vergl. Kauffmann, Melliands Textilber. 1925, 591.
[5]) Monatsschr. Textil-Ind. 1931, 132, 173.
[6]) Ztschr. f. Schiess- und Sprengwesen 1907, 381.
[7]) Journ. Textile Inst. 1927, 168.
[8]) Journ. Textile Inst. 1926, 127.
[9]) Spinner u. Weber 1925, 10. Ref. Melliands Textilber. 1926, 172.

zum Nachweis von Oxyzellulose ab. Clibbens und Geake[1]) studieren weiterhin den Einfluss der Acidität von Methylenblaulösungen hinsichtlich des Färbeeffekts. Durch Anwendung gepufferter Färbebäder können sie zeigen, dass die Absorption mit wachsendem Säuregehalt der Lösung geringer wird. Nach Birtwell, Clibbens und Ridge[2]) endlich hängt das Resultat der Färbung sehr viel davon ab, ob die Oxydation in saurer oder alkalischer Lösung stattfand; in letzterem Falle wird wesentlich mehr Methylenblau aufgenommen.

Von einer Reihe von Autoren ist versucht worden, den Grad der Anfärbung von oxydierter Zellulose zahlenmässig zu verfolgen. So registrieren Lunge und Bebié[3]) die Methylenblauaufnahme mit Hilfe des Kolorimeters von Lummer und Brodhun. Thies[4]) benützt zur kolorimetrischen Messung Standartblaus in Form von Tetramminkuprisulfatlösungen bekannten Kupfergehalts. Freiberger[5]) zieht es vor, den Färbeeffekt in Prozenten des aufgenommenen Farbstoffes, bezogen auf das Warengewicht, auszudrücken. Am einfachsten erscheint das Verfahren von Ristenpart[6]), das die Färbungen stufenfotometrisch auswertet. Das Verhältnis des Weissgehalts der methylenblaugefärbten oxydierten Probe zu dem einer ungefärbten Probe wird hierbei als Quotient Q bezeichnet, als Qu der entsprechende Quotient einer ungeschädigten Probe. Die «Methylenblauzahl» nach Ristenpart drückt sich dann durch die Beziehung aus:

$$M = \frac{Q - Qu}{Qu}$$

Andere, für Zellulose typische Farbreaktionen sind auch bei oxydierter Zellulose studiert worden, so die Reaktion mit Chlorzinkjod (Schulzes Reagens) oder die mit Jod und Schwefelsäure. Während sich Zellulose mit dem erstgenannten Reagens violett anfärbt nimmt nach v. Faber und Tollens[7]) eine Bromoxyzellulose blauviolette Farbe an, Salpetersäureoxyzellulosen nach Bull[8]) eine blaue. Cross und Bevan[9]) können andererseits feststellen, dass Salpetersäureoxyzellulosen sich frisch überhaupt nicht anfärben, sondern erst nach dem Trocknen. Im gleichen Masse unsicher scheit die Reaktion mit Jod und Schwefelsäure zu

---

[1]) (loc. cit.)
[2]) Journ. Textile Inst. 1925, 13.
[3]) Z. angew. 1901, 510.
[4]) Färber-Ztg. 1913, 525.
[5]) Färber-Ztg. 1917, 1.
[6]) Monatsschr. Textil-Ind. 1923, 84, 208, 263; 1924, 10.
[7]) Ber. 32, 2592, (1899).
[8]) Journ. Soc. Chem. 1897, 1090.
[9]) Journ. Soc. Chem. 1883, 22; 1884, 206, 291, 897.

sein, die auf Zellulose selbst ein dunkles Blau hervorruft. Berl und Klaye[1]) stellen die Ergebnisse dieser Reaktion an zahlreichen Oxyzellulosen zusammen. Sie beobachten wie bei Zellulose Blaufärbung in jedem Falle, mit Ausnahme einer Salpetersäureoxyzellulose, die sich gelbbraun abfärbt. Nach Vetillard[2]) färbt sich Zellulose mit Jod gelb an und bläut sich erst durch nachfolgende Behandlung mit Schwefelsäure; oxydierte Zellulose aber wird durch Jod sofort blau und durch Schwefelsäure wieder entfärbt. Aber auch hier spielt der Einfluss der Vorbehandlung, die das Material erfahren hat, eine Rolle, sodass Ausnahmen beobachtet werden. Schwalbe[3]) ist der Ansicht, dass das Verblassen der Färbungen beim Wässern der Proben weit charakteristischer ist als die Färbungen selber; dasselbe gilt für die Chlorzinkjodreaktion.

e) Das Verhalten von Lösungen der Oxyzellulose.

Zum Verständnis des Folgenden erscheint es notwendig, einige allgemeine Bemerkungen über die kolloidale Natur der Zellulose-lösungen vorauszuschicken:

Die Anschauungen über den micellaren Bau der Zellulose und das Verhalten ihrer kolloidalen Lösungen haben es wahrscheinlich gemacht, dass die Zellulose in einer solchen Lösung (beispielsweise in Schweitzers Reagens) in micellarer Aufteilung vorliegt. Die Teilchen der Lösung besitzen somit die gleiche Grösse, wie die einzelnen Bausteine (Micellen) der ursprünglichen Zellulose. Da, wie an anderer Stelle noch erörtert werden soll, jeder schädigende Eingriff irgend welcher Art in das Fasergewebe der Zellulose unter anderem zu einem «intramicellaren» Abbau führt, einer Micellverkleinerung, äussert sich diese Schädigung in einer kontinuierlichen Abnahme der innern Reibung der Lösung des geschädigten Materials mit fortschreitender Oxydation. Die Viskositätsbestimmung von Zelluloselösungen stellt naturgemäss keine Reaktion auf einen spezifisch oxydativen Abbau der Zellulose dar; die Abnahme der inneren Reibung kann in gleicher Weise durch ausschliesslich hydrolytische Einflüsse (Säureeinwirkung) hervorgerufen sein. Hingegen hat die Erfahrung gezeigt, dass Oxydationsprozesse sich auf der Faser in ihrer schädigenden Wirkung durch Bestimmung der Viskosität der Lösungen zahlenmässig verfolgen lassen. Zahlreiche, weiter unten zitierte Arbeiten betonen die Tatsache, dass das Studium der Viskositätsabnahme zur Beurteilung einer Faserschädigung Resultate zeitigt, die sich gegenüber denjenigen anderer Reaktionen am besten der Einbusse an mechanischer Festigkeit nähern.

[1]) Ztschr. f. Schiess- und Sprengwesen, 1907, 381.
[2]) Bull. Rouen 1883, 234.
[3]) Schwalbe, S. 246/247.

Weitaus am meisten wird die Fluiditätsbestimmung von Kupferoxydammoniaklösungen herangezogen. Bei der Handhabung dieser Bestimmung ist die genaue Einhaltung gewisser Bedingungen unbedingt erforderlich: Konstante Kupfer- und Zellulosekonzentration, konstante Temperatur, Ausschluss von Luftsauerstoff. Dazu kommen Schwierigkeiten vor allem apparativer Natur, die Forderung leichter Ausführbarkeit für die Praxis, Schaffung einer Standartmethode als Voraussetzung für vergleichende Untersuchungen und so fort.

Arbeiten, welche die methodische Ausarbeitung einer solchen Bestimmung zum Inhalt haben, seien hier — da sie ja bei der Besprechung der Oxyzellulose als solcher von geringem Interesse sind — summarisch referiert:

R. A. Joyner, Journ. Chem. Soc. 1922, 2395, 1922, 1511.
F. D. Farrow und S. M. Neale, Journ. Textile Inst. 1924, 157.
A. J. Hall, Pulp a. Paper Mag. 1924, 870; Ref. Cell. 1924, 100.
J. O. Small, J. Ind. Eng. Chem. 1925, 515.
F. C. Hahn und H. Bradshaw, J. Ind. Eng. Chem. 1926, 1259.
C. R. Geunng, J. Ind. Eng. Chem. 1927, 624.
D. H. Clibbens und A. Geake, Journ. Textile Inst. 1928, 77.
Y. Tankard und J. Graham, Journ. Textile Inst. 1930, 260.
H. W. Bialkowsky, Paper trade Journ. 1930, 53: Ref. C. 1930, I, 3504.
E. K. Carver, H. Bradshaw, C. Bingham, C. S. Venable (Ausschuss für Viskosität der Amer. Soc.) J. Ind. Eng. Chem. 1929, 52; Papierfabrikant 1930, 8.
J. L. Parsons, Cellulose 1930, 200; Ref. Cellchem. 1930, 260.

Erste Beobachtungen über die speziell durch Oxydationsprozesse bedingte Faserschädigungen und ihren Einfluss auf die Viskosität von Schweitzerlösungen stammen von Ost[1]) und sind in der Folge zahlreich bestätigt worden. So finden Birtwell, Clibbens und Ridge[2]) bei den verschiedensten Oxyzellulosen eine gegenüber Baumwollzellulose erniedrigte Viskosität. Farrow und Neale[3]) können eine kontinuierliche Zunahme der Fluidität der Schweitzerlösungen bei fortschreitenden Oxydation feststellen und Birtwell, Clibbens und Geake[4]) beobachten eine Beziehung zwischen der Fluidität und der Löslichkeit der oxydierten Produkte in Alkali.

Grosse Bedeutung scheint der Viskositätsbestimmung zur Kontrolle von Bleichprozessen, speziell der Zellstoffbleiche, zuzukommen. Hall[5]) macht auf die Wichtigkeit der Methode gerade zum Nachweis kleiner Schäden, wie sie bei der Bleiche üblich sind, aufmerksam; nach Parsons[6]) und Bialkowsky[7]) ist

[1]) Z. angew. 1911, 1892.
[2]) Journ. Textile Inst. 1925, 13.
[3]) (loc. cit.)
[4]) Journ. Textile Inst. 1928, 349.
[5]) (loc. cit.)
[6]) (loc. cit.)
[7]) (loc. cit.)

der Rücklauf der inneren Reibung ein ausgezeichneter Masstab für den durch die Bleiche verursachten Verlust an Festigkeit. Eine Arbeit von Baur[1]) vergleicht den Verlauf der Permanganatzahl mit dem der Viskosität von Kupferoxydammoniaklösungen verschieden stark oxydierter Materialien. Abgesehen davon, dass die Viskositätszahlen ausserordentlich empfindlich schon auf ganz schwache Schädigungen reagieren, bestätigt sich auch hier wieder die Tatsache, dass sie in engem Anschluss an den Verlauf der Festigkeitsabnahme sinken.

Von besonderem Interesse ist die Feststellung Bauers, dass im Gegensatz zu nahezu allen wichtigen Bestimmungsmethoden die Fluidität durch alkalische Vorbehandlung der Prüflinge nicht beeinträchtigt wird, oder aber nach Clibbens, Geake und Ridge[2]) höchstens in dem Sinne, dass nach der Alkalibehandlung die Viskositätsbestimmung eher noch auf grössere Schädigungen schliessen lässt.

Im Zusammenhange sei auf eine vor Kurzem erschienene Arbeit von Okada und Hayakawa[3]) hingewiesen, welche die schwere Reproduzierbarkeit der nach der Kupferoxydammoniakmethode erzielten Werte und die Schwierigkeiten bei der Ausführung der Bstimmung zum Anlass nehmen, eine abgeänderte Methode an ihre Stelle zu setzen. Sie führen die Prüflinge zuerst in die Nitrate über und bestimmen dann die Viskosität diesr Nitroprodukte in acetonischer Lösung. Genaue Vorschriften über Nitrierbedingungen und andere Variablen sollen exakt reproduzierbare Werte ermöglichen.

Bei der Besprechung von Eigenschaften von Lösungen oxydierter Zellulose ist der Vollständigkeit halber noch das polarimetrische Verhalten von Oxyzellulose-Schweitzerlösungen und ihre Untersuchung durch Hess und Katona[4]) zu erwähnen. Oxyzellulosen geben hierbei etwas kleinere Drehwerte als reine Zellulose. Es ist an dieser Stelle zunächst lediglich diese Tatsache zu registrieren. Eine weitgehende Unabhängigkeit der Drehwerte von der Teilchengrösse des Zellulosematerials, ferner die geringe Differenz der Drehwerte von Zellulose- und Oxyzelluloselösungen machen es unnötig zu betonen, dass die polarimetrische Untersuchung praktisch nichts über den Schädigungsgrad eines Materials aussagen kann.

---

[1]) Melliands Textilber. 1930, 861.
[2]) Journ. Textile Inst. 1927, 277.
[3]) Cellulosechem. 1931, 153.
[4]) Ann. 455, 214, (1927).

f) Kritik der Oxyzellulose-Nachweismethoden.

Welche Ergebnisse zeitigt nun ein kritischer Vergleich all dieser Reaktionen hinsichtlich ihrer Eignung zum praktischen Nachweis einer oxydativen Faserschädigung? Es muss zunächst Folgendes zur Klärung vorausgeschickt werden: Die Aufgabe einer Reaktion kann zweierlei Natur sein; einmal die Provenienz einer Faserschädigung überhaupt festzustellen, also die Frage zu beantworten, ob eine durch Oxydation hervorgerufene Faserschädigung vorliegt oder nicht, andererseits, falls über die Natur des Zelluloseabbaus kein Zweifel besteht, den Grad der Faserschädigung irgendwie zahlenmässig zu registrieren.

Betrachtet man die Unsumme der aufgezeigten Reaktionen und «Oxyzellulosebestimmungsmethoden», so kann man mit Bestimmtheit sagen, dass weitaus die Mehrzahl wohl für Oxyzellulose charakteristisch, hingegen nicht spezifisch sind. Aus der grossen Menge von Beobachtungen, welche diese Erkenntnis im Einzelnen dokumentieren, seien nur einige wenige zitiert: Das Auftreten von Gelbfärbung beim Erhitzen mit Alkali kann auch für Hydrozellulosen bestätigt werden[1]), ausserdem durch Murmurow, Sack ud Tollens[2]), ebenso Schwalbe[3]) deren Löslichkeit in Alkalilaugen. Derselbe[4]) erklärt das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung als charakteristisch auch für Hydrozellulose, die Methylenblaureaktion für Hydratzellulose[5]); auch andere Reduktionsreaktionen werden von Hydrozellulose gegeben, z. B. gegen Nesslers Reagens[6]), Ferrichlorid[6]), alkalische Silbernitratlösung[7]), fuchsinschwefliger Säure [8]) u. a. m. Soweit sich im einzelnen Unterschiede gegenüber Oxyzellulose zeigen, sind sie lediglich gradueller Natur. So kommt Schwalbe[9]) zu der Erkenntnis, dass keine Oxyzellulosereaktion besteht, die nicht in veränderter Form bei Hydro- oder Hydratzellulose wiederkehrt. So erklären in neuerer Zeit auch Sommer und Markert[10]) nach eingehender Prüfung einer grossen Reihe von Oxyzellulose-Nachweismethoden, dass eine sichere Unterscheidung zwischen Oxy- und Hydrozellulose nach keinem Verfahren möglich sei. Sind durch Verwendung saurer oder alkalischer Oxydationsmittel noch Einflüsse sekundärer Natur gegeben, so sind die Verhältnisse noch undurchsichtiger und

---

[1]) Vergl. Schwalbe, S, 228, S. 247.
[2]) Ber. 34, 1432 (1901).
[3]) Z. angew. 1907, 2171; 1909, 1432.
[4]) Ber. 40, 1348 (1907); Z. angew. 1907, 2166.
[5]) Schwalbe, S. 249.
[6]) Schwalbe, S. 251.
[7]) Götze, Melliands Textilber. 1927, 624.
[8]) Schwalbe, Ztschr. f. angew. 1907, 2171.
[9]) Schwalbe, S. 254.
[10]) Monatsschr. Textil-Ind. 1931, 132, 173.

der Ausfall einer Reaktion wird hinsichtlich seiner Deutung noch problematischer.

Allerdings sind hier einige Ausnahmen zu verzeichnen. Es wurde bei der Besprechung der Säureeigenschaften der Oxyzellulose darauf aufmerksam gemacht, das Reaktionen, die den Nachweis von COOH-gruppen in der Oxyzellulose zum Inhalt haben, für diese spezifisch sind: Karboxylgruppen können aus der Zellulose nur durch Oxydation hervorgegangen sein. Es finden sich also in der grossen Schar der Reaktionen nur die wenigen an jener Stelle aufgeführten, an Hand derer es sich mit Sicherheit feststellen lässt, ob bei einer Faserzerstörung Oxydationsmittel mitgewirkt haben oder nicht.

Prinzipiell andere Forderungen werden an eine Reaktion gestellt dann, wenn es sich darum handelt, den Schädigungsgrad einer Substanz zahlenmässig zu registrieren. Als Idealreaktion wäre diejenige zu betrachten, deren Daten am meisten mit der effektiven Einbusse der Prüfmaterialien an mechanischer Festigkeit korrespondieren.

Wie an anderer Stelle noch eingehend zu erörtern ist, haben neuere Arbeiten den heterogenen Charakter oxydierter Zellulose festgestellt und bewiesen, dass in ihr kein einheitliches Oxydationsprodukt der Zelluose vorliegt. Sie dürfte sich in der Hauptsache aus chemisch unveränderter Zellulose rekrutieren, der in geringer Menge Abbauprodukte beigemengt sind. Da somit alle aufgeführten Reaktionen ihren Sinn als «quantitative Oxyzellulose-Bestimmungsmethoden» verloren haben, wird man unter ihnen nur mehr auf Grund der Ergebnisse praktischer Erfahrung zu wählen haben. Während die Viskositätsmethode — wie aus zahlreichen Versuchen zu entnehmen ist — der eingangs gestellten Forderung weitgehend genügt, gilt dies für die chemischen Reaktionen nur mit grossen Einschränkungen; die Güte der Resultate schwankt stark mit den Einflüssen der Vorbehandlung, der Alkalinität des oxydierenden Mediums, den Bedingungen der Oxydation, der Art des Oxydationsmittels. Wie sich bei einzelnen Oxydationsprozessen — beispielsweise bei einer in bestimmter Form gehandhabten technischen Bleiche — die mit den verschiedenen Methoden ermittelten Zahlenwerte in den Verlauf der Festigkeitsabnahme einfügen, darüber werden von Fall zu Fall Versuche Aufschluss geben müssen. Vor- und Nachteile der einzelnen quantitativ ausgearbeiteten Reaktionen sind an den betreffenden Stellen besprochen worden; bestimmte, für irgend eine Bestimmungsmethode ausschlaggebende Momente lassen sich jedoch nicht ins Treffen führen.

Es ist in dieser Dissertation der Versuch gemacht worden, durch quantitative Ausarbeitung der Zinnreaktion von Haller[1])

[1]) Melliands Textilber. 1931, 257.

eine Methode zu schaffen, mittels der es zum ersten Mal möglich ist, bei einem geschädigten Zellulosematerial die Anteile an Oxyzellulose und Hydrozellulose differenziert zu erfassen. Da die Haller'sche Reaktion auf dem spezifischen Nachweis von oxydierten Zelluloseanteilen beruht, nicht aber hydrolytische Abbauprodukte erfasst, stellt die Menge aufgenommenen Zinns ein Mass ausschliesslich für den stattgehabten Oxydationseffekt dar. Damit scheint die Möglichkeit gegeben zu sein, nicht nur die Frage nach der Herkunft einer Schädigung zu beantworten, sondern auch gleichzeitig die Grösse der Oxyzellulosebildung zahlenmässig zu beurteilen. Dasselbe gilt für eine neue Oxyzellulosereaktion mit Bleiacetat, über welche ebenfalls in dieser Arbeit berichtet wird.

3. Ueber die Chemische Natur der Oxyzellulosen und Vorstellungen über den oxydativen Abbau der Zellulose.

a) Die Oxydation des Zellulosemoleküls.

Bei der Frage, wie sich die oxydierten Zellulosen chemisch von der unveränderten Zellulose unterscheiden, interessiert vor allem zunächst das Ergebnis der Elementaranalysen. Es zeigt sich hier dieselbe Erscheinung wie sie bei jeder einzelnen Oxyzellulosereaktion wiederkehrt: Das Analysenergebnis schwankt in voller Abhängigkeit von den Bedingungen der Oxydation von Präparat zu Präparat. Alles in allem lassen die Elementaranalysen[1]) auf einen gegenüber reiner Zellulose wenig erhöhten Sauerstoffgehalt schliessen. Aus den Werten errechnen sich Formeln für die Oxyzellulose, die sich zwischen 5 bis 6 $C_6H_{10}O_5$. 1 $C_6H_{10}O_5$ und maximal[2]) 1 $C_6H_{10}O_5$. 1 $C_6H_{10}O_6$ bewegen.

Witz[3]) und Nastukoff[4]) nehmen auf Grund der Analysen für die eigentliche Oxyzellulose die Formel $C_6H_{10}O_6$ an. In den üblichen Präparaten soll sie mit Zellulose in wechselnder Menge verbunden sein. Tollens[5]) nennt diesen hypothetischen Körper «Celloxin» und vertritt weiter die detaillierte Anschauung einer ätherartigen Verknüpfung zwischen Celloxin und Zellulose; die Verschiedenartigkeit der Oxyzellulosen gibt Anlass zu mannig-

[1]) Vergl. eine Zusammenstellung der Arbeiten bei Hess, S. 458.
[2]) v. Faber und Tollens, Ber. 32, 2592 (1899).
[3]) Bull. Rouen 1883, 225.
[4]) Bull. Mulhouse, 1892, 493; Ber. 33, 2237 (1900); 60, 2591 (1927).
[5]) Ber. 34, 1436 (1901).

fachen Variationen dieser Vorstellung. Auch nach äusseren Eigenschaften wird differenziert: Nastukoff[1]) teilt die Oxyzellulosen ein nach ihrer Löslichkeit in Natronlauge, Bumcke und Wolffenstein[2]) registrieren eine «Azidcellulose» und eine «Hydralzellulose». An sich wird durch diese Einteilungen auf Grund von Eigenschaften und Reaktionen wenig über die chemische Natur der Oxyzellulosen ausgesagt.

Zu exakteren Vorstellungen schien die zuerst von Cross, Bevan und Beadle[3]), in der Folge von zahlreichen andern Forschern beobachtete Tatsache zu führen, dass Oxyzellulosen beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure geringe Mengen Furfurol abspalten.[4]) Schon Vignon[5]) und Tollens[6]) vermuten in oxydierter Zellulose Glukuronsäurereste; Tollens und Lefèvre[7]) beweisen zwar den Zerfall der Glukuronsäure bei analoger Behandlung in Furfurol und CO_2, Heuser und Stöckigt[8]) bestätigen neben der Furfurol- auch die CO_2-Abspaltung für Oxyzellulosen; hingegen schlägt ein Versuch von Heuser und Stöckigt[8]), die Glukuronsäure als solche durch vorsichtige Hydrolyse mit Schwefelsäure abzuspalten, fehl. Von anderer Seite wird die Furfurolabspaltung als charakteristische Reaktion von Oxyzellulosen überhaupt in Zweifel gezogen. Einerseits beträgt die Furfurolabspaltung, wie eine Zusammenstellung der Werte für zahlreiche Präparate bei Heuser[4]) zeigt, maximal nur wenige Prozente, dann aber spalten nach Schwalbe[9]) auch Hydrozellulosen und Hydratzellulosen grössere Mengen Furfurol ab als reine Baumwollzellulose. Weiterhin finden Schwalbe und Johnson[10]) und Schwalbe und Becker[11]), dass die Furfurolabspaltung nur für Oxyzellulosen bestimmer Herstellungsweise zutrifft; ausserdem halten sie die Möglichkeit offen, dass das Furfurol aus Pentosanen stammt, welche besonders bei Zellstoffen oft hartnäckig zurückgehalten werden können. Klingstedt[12]) endlich sieht in der Tollens'schen Furfurolbestimmungsmethode mit Phloroglucin eine Hauptfehlerquelle. Eine eingehende experimentelle Kritik der Methode führt ihn zu dem Schluss, dass in der Oxyzellulose überhaupt keine Furfurol abspaltenden Gruppen in

[1]) Ber. 34, 719, 3589 (1901).
[2]) Ber. 32, 2493 (1899).
[3]) Ber. 26, 2520 (1893).
[4]) Vergl. Zusammenstellung bei Heuser, S. 133 und 136.
[5]) Bull. Soc. Chim. 1899, 599.
[6]) Ber. 34, 1435 (1901).
[7]) Ber. 40, 4519 (1907).
[8]) Cellulosechemie 1922, 61.
[9]) Schwalbe, S. 251.
[10]) Z. angew. 1918, 51.
[11]) J. f. prakt. Chemie. 1920, 19.
[12]) Z. anal. Chem. 1925, 129; Zellstoff und Papier 1928, 471; Ref. Centr. 1928, II, 952.

nennenswerter Menge vorhanden sein können. Trotzdem hält Heuser[1]) in gleicher Weise wie Pringsheim[2]) an der Vorstellung einer Glukuronsäure oder Anhydroglukuronsäure in oxydierter Zellulose fest; mit den Säuregruppen wird ihre Alkalilöslichkeit in Zusammenhang gebracht[3]) ähnlich, wie dies schon früher Nastukoff[4]), Bumcke[5]), Schwalbe[6]) und andere anzunehmen geneigt waren.

Ausser dieser Furfurolreaktion ist das Verhalten von Oxyzellulosen gegen Atzkalklösung viel diskutiert worden. Tollens und v. Faber[7]) erhielten durch Kochen von Oxyzellulose mit Calciumhydroxydlauge zwei definierte Säuren, Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure. Da Glukose bei analoger Behandlung Saccharinsäure liefert, hingegen Maltose und Lactose Isosaccharinsäure, führt Pringsheim[8]) das Auftreten von Isosaccharinsäure bei der Kalkkochung von Oxyzellulose auf einen in ihr glukosidisch verketteten Glukoserest zurück; seine Vermutung, dass Cellobiose diese Säure liefern müsste, ist inzwischen von Hintikka[9]) bestätigt worden, nicht aber seine Annahme, dass die Cellobiose in oxydierter Cellulose als Isosaccharinsäurelieferant in Frage kommt.

Es wurde an anderer Stelle darauf hingewiesen, dass nahezu alle Reaktionen oxydierter Zellulose in verändertem Grade auch von Hydrozellulose gegeben werden und damit keine spezifischen Reaktionen auf Oxyzellulose mehr darstellen. Es lässt sich aus dieser Tatsache zum mindesten auf eine grosse chemische Aehnlichkeit dieser beiden Substanzen schliessen. Da nun Murmurow, Sack und Tollens[10]) auch bei der Kalkkochung von Hydrozellulosen Isosaccharinsäuren finden, ferner Hydrozellulosen ebenfalls mehr Furfurol abspalten als reine Baumwollzellulose, somit also irgendwelche grundlegenden Unterschiede in den Reaktionen zwischen Oxy- und Hydrozellulose nicht bestehen, drängt sich die Vermutung auf, dass sie chemisch wenn nicht identische, so doch äusserst verwandte Substanzen darstellen.

Hier erscheint es wichtig, eine Arbeit zu besprechen, die über die Natur der Hydrozellulosen näheren Aufschluss gegeben hat. Hauser und Herzfeld[11]) gelang es, durch mehrtägiges Extra-

---

[1]) Heuser, S. 134/135.
[2]) Cesllulosechem. 1921, 57; Z. angew. 1922, 348.
[3]) Heuser, S. 126.
[4]) Ber. 34, 719, 3589 (1901).
[5]) Ber. 32, 2493 (1899).
[6]) Schwalbe, S. 248/249 und S. 254.
[7]) Ber. 32, 2594 (1899).
[8]) Cellulosechem. 1921, 57; Z. angew. 1922, 348.
[9]) Zitiert bei Pringsheim, «Die Polysaccharide», Berlin 1923.
[10]) Ber. 34, 1427 (1901).
[11]) Chem. Ztg. 1915, 689.

hieren von Hydrozellulose mit heissem Wasser aus dieser reduzierende Substanzen abzutrennen. Während diese sich im Laufe der Extraktion in der Waschflüssigkeit anreicherten, ging die Hydrozellulose in ein Produkt über, dessen Reduktionsvermögen nur noch wenig grösser war als das reiner Zellulose. Im Waschwasser selbst konnte d'Glukose neben «Dextrinen» als Abbauprodukt nachgewiesen werden. Da die Abnahme des Reduktionsvermögens einen Verlauf nahm, wie er für Adsorptionsverbindungen charakteristisch ist, folgerten Hauser und Herzfeld, dass Hydrozellulosen als Adsorptionsverbindungen von geringen Mengen Zelluloseabbauprodukten an unveränderter Zellulose aufzufassen sind.

Zu einem für Oxyzellulosen grundsätzlich ähnlichen Resultat führen nun Untersuchngen von Hess und Katona[1]). Zahlreiche Oxyzellulosen können nach mehrmaliger Extraktion mit kalter Bikarbonatlösung soweit von geringen Mengen Verunreinigungen befreit werden, dass ihre Drehwertskurven in Kupferoxydammoniak nach Hess und Messmer[2]) mit denen reiner Zellulose übereinstimmen. Weiterhin lehrt der röntgenographische Befund von Herzog[3]) durch die Identität der Röntgenspektren von Hydrozellulose, Oxyzellulose und Zellulose, dass bei einer Faserschädigung keine Veränderung der Kristallstruktur stattfindet, das heisst die Hauptmenge der Substanz Zellulose bleibt. Im gleichen Sinne sprechen sich die Ergebnisse röntgenographischer Arbeiten von Ott[4]) und von Trillat[5]) aus. Nach diesen Befunden wären also Oxy- und Hydrozellulosen als Substanzen zu betrachten, die in der Hauptsache aus chemisch intakter Zellulose bestehen, welche von oxydativ oder hydrolytisch gebildeten Abbauprodukten in geringer Menge durchsetzt ist.

An sich ist die Anschauung, dass in der Oxyzellulose grosse Mengen unveränderter Zellulose vorhanden sind, nicht neu. Schon Tollens und Mitarbeiter[6]) sprechen die nach dem Kochen mit Kalk bleibenden Rückstände als reine Zellulose an, eine Auffassung, der sich später Schwalbe und Becker[7]) auf Grund eingehender Untersuchungen anschliessen. Schwalbe[8]) ist geneigt, nur die in 10%iger Natronlauge löslichen Anteile eines Präparates als eigentliche Oxyzellulose anzusprechen, hingegen vertritt Hess[9]) die Anschauung, dass auch dieser Anteil in der Hauptsache aus

---

[1]) Ann. 455, 214 (1927).
[2]) Ann. 435, 7 (1923). Koll. Ztschr. 1925, 260.
[3]) Papierfabrikant 1925, 121.
[4]) Helv. Chim. Acta 1926, 31.
[5]) Rev. gén. Colloides 1928, 177; Ref. Centr. 1929, I, 743.
[6]) Ber. 34, 1427 (1901).
[7]) J. f. prakt. Chem. 1920, 19.
[8]) Schwalbe, S. 249.
[9]) Z. angew. 1924, 993; Papierfabrikant 1925, 122.

chemisch intakter Zellulose besteht. Er stützt sich dabei auf den Nachweis alkalilöslicher, chemisch unveränderter Zellulose mittels der Drehwertsmethode in Kupferoxydammoniak.[1])

Gegen die alte Ansicht, dass die Alkalilöslichkeit von Zellulosepräparaten — speziell die der «Acidzellulosen» — auf die Gegenwart von Carboxylgruppen zurückzuführen sei, wendet sich erstmalig Haeussermann[2]), der bei Dialyse solcher alkalischer Lösungen gegen reines Wasser baldige Koagulation beobachtet. Heute ist man eher geneigt, den Vorgang auf eine Alkalipeptisation der physikalisch veränderten Zellulosemizellen zurückzuführen, bei welcher aber die Verunreinigungen eine massgebliche Rolle spielen. So können Hess und Schultze[3]) zeigen, dass in dem Masse, als die Verunreinigungen aus einem löslichen Zellolosepräparat entfernt werden, auch dessen Alkalilöslichkeit abnimmt. Im Zusammenhange erscheint eine Beobachtung von Kanamaru[4]) erwähnenswert, derzufolge sonst nicht jonisierter Zellulose durch Verunreingungen, wie sie Oxyzellulose und Hydrozellulose aufweisen, amphotere Eigenschaften verliehen werden. Jedenfalls erfahren die Hess's'chen Arbeiten eine weitgehende Bestätigung durch ein grosses Versuchsmaterial, mit dem Hibbert und Parsons[5]) die heterogene Natur der Oxyzellulose dokumentieren.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der Elementaranalyse von oxydierten Zellulosepräparaten fällt unter anderem das absolute Missverhältnis auf zwischen der meist zur Oxydation aufgewendeten Sauerstoffmenge und dem nur geringen Mehr an Sauerstoff, das die Oxyzellulose gegenüber Zellulose affektiv aufweist. Frägt man sich, wo der verbrauchte Sauerstoff hingekommen ist, so wird die Vermutung nahegelegt, dass bei der Oxydation vorzugsweise lösliche Spaltprodukte der Zellulose gebildet wurden, die als solche nicht in den Oxyzellulosepräparaten, sondern in den Ablaugen der Zelluloseoxydation zu suchen sind.

Solche niedrigmolekulare — und daher lösliche — Oxydationsprodukte hat man mehrere auffinden können. Schon Cross und Bevan beobachteten bei Oxydation von Zellulose mit Salpetersäure[6]) Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure, bei Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung[7]) weiterhin noch das Auftreten von

---

[1]) (loc. cit.)
[2]) Ztschr. f. Schiess- und Sprengwesen 1906, 305; zitiert bei Schwalbe, S. 258.
[3]) Ann. 455, 81 (1927); vergl. ferner Hess in der Diskussion zu einem Vortrag von Heuser, Papierfabrikant 1927, 241.
[4]) Cellulose Industrie, Tokyo 1928, 33; Ref. Cell. 1929, 144.
[5]) J. Soc. Chem. Ind. 1925, 473; Cellulosechem. 1926, 97.
[6]) Zitiert bei Schwalbe, S. 135.
[7]) Zitiert bei Schwalbe, S. 143.

caramelartigen Kohlehydraten und Spuren von flüchtigen Säuren. Es sei daran erinnert, dass es ganz von den Umständen abhängt, ob Oxalsäure als Neben- oder als Hauptprodukt einer Zelloloseoxydation auftritt; so beruht die technische Darstellung von Oxalsäure aus Holz mittels der Alkalischmelze auf einer Oxydation der Zelluloseanteile im Holz durch den Luftsauerstoff.[1]) Kohlensäure scheint bei jedem Oxydationsprozess gebildet zu werden. Systematische Untersuchungen sind darüber zwar nicht angestellt worden, hingegen wären eventuelle Ausnahmen bei der Fülle des präparativen Materials wohl bekannt geworden. Auch die Lichtoxydation entwickelt nach Scharwin und Parkschwer[2]) als Endprodukt der Sauerstoffeinwirkung Kohlensäure, ebenso nach Barr und Hadfield[3]), die ausserdem noch das Auftreten von Kohlenoxyd beobachtet haben wollen. Bei der Oxydation von Zellulose mit Ozon entstehen — wie Cunningham und Doréee[4]) erwähnen — als Nebenprodukte Ameisensäure und Essigsäure. Weiterhin können v. Faber und Tollens[5]) aus den Ablaugen einer Bromoxydation Zuckersäure isolieren, aus dem Filtrat einer Salpetersäureoxydation erhalten sie Weinsäure. Die Bildung von Zuckersäure bei Oxydation der Zellulose mit Salpetersäure wird auch von Haeussermann[6]), ferner von Heuser und Neuenstein[7]) beschrieben. Die Angabe von Haeussermann, dass auch Schleimsäure entsteht, muss jedoch stark in Zweifel gezogen werden.[8]) Kalb und v. Falkenhausen[9]) gelingt es, durch Oxydation von in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose mit Permanganat als lösliches Nebenprodukt d'Glukuronsäure nachzuweisen und als Cinchoninsalz zu isolieren. Als weiteres definiertes Abbauprodukt sei noch die von Will[10]) aus Denitrierungsprodukten der Nitrozellulose gewonnene Oxybrenztraubensäure erwähnt.

Aus der Oxyzellulose selbst konnte bis jetzt kein definiertes Oxydationsprodukt abgetrennt werden. Ueber die chemische Natur dieser oxydativ abgebauten Zellulosesubstanzen kann mit Sicherheit nur ausgesagt werden, dass sie für das Reduktionsvermögen der Oxyzellulose verantwortlich zu machen sind und ausserdem die Säurenatur der Oxyzellulose bedingen. Während als re-

[1]) Genaueres über diese Alkalischmelze, ferner über Literatur vergl. bei Schwalbe, S. 51/52, 144; Heuser, S. 143/144.
[2]) Z. angew. 1927, 1008; 1928, 1159.
[3]) J. Soc. Dyers Col. 1930, 323.
[4]) J. Chem. Soc. 1911, 497.
[5]) Ber. 32, 2594 (1899).
[6]) Z. angew. 1910, 1763.
[7]) Zitiert bei Heuser, S. 152.
[8]) Vergl. die Bemerkung von Hess bei Hess, S. 465, Fussnote.
[9]) Ber. 60, 2514 (1927).
[10]) Ber. 24, 400 (1891).

duzierende Gruppen fast ausschliesslich Aldehydgruppen angenommen wurden, besteht nach Hess[1]) sehr wohl die Möglichkeit, dass Ketonalkohole oder Spaltprodukte derselben die Reduktionswirkung veranlassen, jedenfalls aber eine spezifische Oxydationswirkung der einzelnen Oxydantien in Betracht zu ziehen ist. Andererseits scheint über die Annahme, dass die Säurenatur der Oxyzellulose Karboxylgruppen führenden Substanzen zugeschrieben werden muss, kein Zweifel mehr zu bestehen. Wie bereits erwähnt, gelingt es Heuser und Stöckigt[2]) aus Oxyzellulose mit Mineralsäuren CO_2 abzuspalten, während Schmidt, Meinel und Zintl[3]) das Vorhandensein von Karboxylgruppen durch konduktometrische Titration beweisen können.

Absolute Unklarheit besteht über den Chemismus des oxydativen Zelluloseabbaus. Aus der Tatsache, dass auch bei einem grossen Aufwand von Oxydationsmitteln die Hauptmenge der Substanz Zellulose bleibt, lässt sich nur soviel mit Sicherheit entnehmen, dass die Reaktion vorzugsweise an bereits anoxydierten Stellen unter Bildung von Spaltprodukten niedriger Molekulargrösse weiterläuft. Von besonderer Wichtigkeit wären exakte Vorstellungen über den Beginn der oxydativen Spaltung. Die Aehnlichkeit der sowohl nach Hydrolyse als auch nach Oxydation resultierenden Produkte hat verschiedentlich vermuten lassen, dass der Beginn der Reaktion auch bei Oxydation in einer hydrolytischen Aufspaltung der Zellulosemolekel zu suchen sei. Dass bei Verwendung saurer Oxydationsmittel neben der Oxydation auch Hydrolyse stattfindet, erscheint natürlich, und ältere Arbeiten[4]) rechnen durchaus mit dieser Möglichkeit. Hingegen vertreten Bumcke und Wolffenstein[5]) die Anschauung, dass auch neutrale Oxydationsmittel zunächst hydrolysierend unter Freylegung von Aldehydgruppen auf Zellulose einwirken und erst sekundär die Hydrolysenprodukte einer Oxydation anheimfallen; sie stützen sich dabei auf Beobachtungen, die sie an Hydroperoxydoxyzellulosen machen. Diese Theorie erhält — wenigstens für den Fall der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd — experimentellen Boden durch eine Beobachtung von Haller[6]), derzufolge Perhydrol innerhalb längerer Zeit auf Zellulose auflösend unter Bildung von Glukose als Hydrolysenprodukt einwirkt. Trotzdem es noch nicht nachgeprüft wurde, inwieweit sich dieser Befund mit anderen Oxydationsmitteln reproduzieren lässt und somit entsprechendes experimen-

---

[1]) Hess, S. 462.
[2]) Cellulosechem. 1922, 61.
[3]) Ber. 60, 503 (1927).
[4]) Vergl. z. B. Cross und Bevan, zitiert bei Schwalbe, S. 253.
[5]) Ber. 34, 2415 (1901).
[6]) Textile Forschung 1920, 79.

telles Material fehlt, versuchen zahlreiche Forscher den Mechanismus des Zelluloseabbaus zu skizzieren.

So findet sich vielfach die Ansicht, dass die Oxydation in manchen Fällen über die Bildung eines Zelluloseperoxyds verläuft. Ditz[1]) beobachtet nach Oxydation mit sauren Persulfatlösungen noch nach gründlichstem Auswaschen der Oxyzellulose Jodausscheidung aus Jodkaliumlösung und schliesst aus dieser Tatsache auf ein Zelluloseperoxyd. Dorée,[2]) auch Cunningham und Dorée[3]) machen die gleiche Feststellung bei Ozonoxyzellulosen, Haller[4]) bei Oxydation mit Perhydrol. Andererseits kommen Scharwin und Parkschwer[5]) durch Kontrolle von Reduktionsvermögen und der gebildeten Kohlensäure bei Oxydation mit molekularem Sauerstoff am Licht zu dem Schluss, dass Sauerstoff als solcher nicht angelagert wird, sondern von Anfang an Oxyzellulosebildung unter CO_2-Entwicklung vor sich geht. Detailliertere Vorstellungen über den Verlauf der Oxydation finden sich bei Pringsheim[6]), der zuerst Hydrolyse unter Freilegung von Aldehydgruppen und hierauf Oxydation dieser Aldehydgruppen zu Carboxylgruppen annimmt. Hibbert[7]) vertritt die Ansicht, dass üblicherweise die endständige Alkoholgruppe oxydiert wird, hingegen durch Fentons Reagens mittelständige Alkoholgruppen unter Ketonbildung verändert werden. Nach Atsuki[8]) ist als erstes Stadium der Reaktion die Verwandlung von OH — zu Aldehyd — oder Ketogruppen zu betrachten, welche dann weiter zu Karboxylen aufoxydiert werden, während Kalb und v. Falkenhausen[9]) wiederum in den primären Alkoholgruppen Hauptangriffspunkte der Oxydation sehen. Dass eine bestimmte Hydroxylgruppe besonders empfindlich gegen Oxydationsmittel ist, glauben van Dyke, Staud und Gray[10]) aus den Ergebnissen von Acetylierungsversuchen an Zellulosen und Oxyzellulosen entnehmen zu können. Sponsler und Dore[11]) endlich skizzieren den durch Oxydation veranlassten Uebergang von Glukoseketten in Xyloseketten.

[1]) J. f. prakt. Chem. 1908, 343; Ztschr. f. angew. 1927, 1478.
[2]) J. Chem. Soc. 1913, 1347.
[3]) J. Chem. Soc. 1911, 497.
[4]) Textile Forschung 1920, 79.
[5]) Z. angew. 1927, 1008; 1928, 1159.
[6]) Cellulosechem. 1921, 57; Z. angew. 1922, 348.
[7]) J. Ind. Eng. Chem. 1921, 336.
[8]) Ref. Cellulosechem. 1925, 78.
[9]) Ber. 60, 2514 (1927).
[10]) Ref. Cellulosechem. 1931, 180.
[11]) Ref. bei Parsons, J. Ind. Eng. Chem. 1928, 492.

b) Die micellaren und mikroskopischen Veränderungen bei der Zelluloseoxydation.

Es ist bis jetzt ausschliesslich von den chemischen Veränderungen der Zellulosesubstanz bei der Oxydation gesprochen worden. Es konnte an Hand neuerer Literatur gezeigt werden, dass Oxyzellulose ebensowenig wie Hydrozellulose Derivate der Zellulose im Sinne einheitlicher chemischer Verbindungen darstellen. Die Erkenntnis, dass in oxydierten Zellulosepräparaten die Hauptmenge der Substanz aus chemisch unveränderter Zellulose besteht, erklärt jedoch nicht die auffallenden äusserlichen Veränderungen derselben, in erster Linie die für die Technik so ausserordentlich wichtige Einbusse an mechanischer Festigkeit. Es ist erwähnt worden, dass bei fortschreitender Oxydation eines Materials mit der Abnahme der Festigkeit eine Abnahme der Viskosität seiner Lösungen Hand in Hand geht. Der Grund für diese Erniedrigung der inneren Reibung ist in einer Zerkleinerung der gelösten Zelluloseteilchen, der Micellen, zu suchen. Es tritt also neben der rein chemisch abbauenden Wirkung eines Oxydationsmittels ein zweiter Abbau in Erscheinung, der zum Unterschied von jenem das ganze Material erfasst; er wirkt sich, wie gesagt, in einer Zerkleinerung der Zellulosemicelle aus und wäre demgemäss als «intramicellarer Abbau» zu bezeichnen. Heuser[1]) nennt diese physikalische Nebenwirkung «physikalische Depolymerisation», ein Begriff, den jedoch Hess[2]) sehr unglücklich gewählt glaubt. Wie dem auch sei, dieser Abbau drückt den Oxyzellulosen äusserlich seinen Stempel auf; die geschädigte Faser wird mürbe, zerreiblich, nach heftigen Oxydationen verbleiben nur noch pulverförmige Produkte; die Alkalilöslichkeit steigt mit zunehmendem Oxydationsgrade, ebenso die Fluidität der Lösungen, während die Festigkeit der aus ihnen regenerierten Produkte abnimmt.

In einer ausführlichen Studie widmet sich Waentig[3]) unter Aufzeigung und Diskussion zahlreicher eigener und fremder Befunde dem Problem dieses physikalischen Abbaus. Da man das Schwergewicht auf die Besprechung der chemischen Vorgänge bei der Oxyzellulosebildung gelegt hat, soll hier auf eine Besprechung dieser einzelnen Arbeiten verzichtet werden. Bemerkenswert erscheint jedoch eine Spekulation Waentigs, welche die Vorstellung vom gestörten «übermolekularen Affinitätsausgleich»[4]) mit dem Problem des intramicellaren Abbaus verknüpft. Danach wirkt sich die Störung der Valenzkräfte eines Einzelmoleküls so aus, dass sie

---

[1]) Papierfabrikant 1927, 241; Heuser, S. 157.
[2]) Vergl. Diskussion zu einem Vortrag v. Heuser, Papierfabrikant 1927, 241.
[3]) Cellulosechem. 1929, 81.
[4]) Dieser Begriff stammt von Bergmann; vergl. Aufsatz Waentig.

eine Veränderung der Bindungskräfte im ganzen Mulekularaggregat zur Folge hat. Wird also ein Zellulosekristallit an seiner Oberfläche anoxydiert, so äussert sich dieser Vorgang nicht nur in einem Abbau der betroffenen Moleküle, sondern auch in einer Schwächung des Zusammenhalts im Molekularaggregat. Die mechanische Festigkeit ist also einesteils vermindert, andererseits kann beispielsweise durch die trennenden Kräfte eines Lösungsmittels eine Auseinanderteilung der Micelle in Bruchstücke herbeigeführt werden.

Was nun das mikroskopische Bild der oxydierten Zellulosefaser anbelangt, so hat eine eingehende Untersuchung von Haller[1]) gezeigt, dass auch hier der uneinheitliche Charakter der Oxyzellulose zutage tritt. Art und Zahl von auftretenden Faserquerrissen, Anätzungen, Faserbruchstellen, die Art der mikroskopischen Veränderungen bei Natronlaugebehandlung u. s. f. lassen keinen Zweifel darüber, dass der chemische Angriff bei verschiedenen Oxydantien in verschiedener Weise und verschieden stark erfolgt. Durch Beobachtung der Ablagerungsstellen von Oxydationsrückständen (Chrom- und Manganoxyde), ferner durch Sichtbarmachen der angegriffenen Stellen der Faser mittels der Zinn-Goldreaktion bestätigen sich die Anschauungen von Hess[2]) über den schichtenweisen Aufbau der pflanzlichen Zellmembran; gleichzeitig liefert diese Erkenntnis eine Erklärung für den äusserlich erkennbaren heterogenen Charakter oxydierter Zellulosen. Weitee Untersuchungen lehren, dass die Bildung von oxydativen Abbauprodukten vorzugsweise an der Aussenschicht der Faser stattfindet und dass weiterhin vor allem die Bindesubstanz der Zellmembran in Mitleidenschaft gezogen wird. Als Wichtigstes ist diesen Versuchen von Haller die Erkenntnis zu entnehmen, dass der Angriff der Oxydationsmittel nicht die gesamte Fasermasse in gleicher Weise erfasst, sondern bestimmte Faserbezirke bevorzugt.

4. Die Bildung der Oyxzellulose bei einigen praktisch wichtigen Prozessen.

a) Die Oxyzellulosebildung unter Einfluss des Lichts.

Die Erkenntnis, dass das Sonnenlicht mit der Zeit auf alle pflanzlichen Textilprodukte zerstörend einwirkt, ist ebenso alt als die Kunst, Textilmaterialien überhaupt herzustellen, besonders da man schon früh Gelegenheit nahm, das Licht als Mittel für die Textilveredlung heranzuziehen. Als wichtigster derartiger Prozess ist

[1]) Helv. Chim. Acta 1931, 578.
[2]) Ann. 466, 40 (1928).

die Rasenbleiche[1]) zu nennen, die vor der Entdeckung künstlicher Oxydationsmittel ausschliesslich in Anwendung war, die schwer entfernbaren natürlichen Farbstoffe der Pflanzenfasern zu zerstören, um auf diese Weise ein reines Weiss des Bleichgutes zu erzielen. Die darüberhinausgehende Zerstörungsarbeit des Lichts äussert sich nun in einer Festigkeitsabnahme der Fasern, einem «Morsch»-werden und ist, wie Waenting[2]) feststellen konnte, bei Baumwolle und Leinen besonders bemerkbar, während Kunstseiden, vor allem Acetatseide, weniger empfindlich sind.

Witz[3]) untersuchte jahrzehntelang bestrahlte, morschgewordene Baumwolle, die er mittels seiner Methylenblaureaktion als Oxyzellulosen identifizieren zu können glaubte; nach eingehendem Studium der Funktion von Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und wirksamer Strahlenart schrieb er den blauen Strahlen des Sonnenlichts eine besonders zerstörende Wirkung zu. Nun ist nach dem Grotthus'schen Gesetz anzunehmen, dass für den schädigenden Einfluss des Lichts auf weisse oder nahezu weisse Körper, wie sie in gebleichten Textilien vorliegen, nichtsichtbare Teile des Sonnenspektrums verantwortlich zu machen sind. In der Tat erkennt Barr[4]) in Uebereinstimmung mit englischen Forschern[5]) als schädlichen Teil des Spektrums den zwischen 3900 und 4000 A. E.; nach Kauffmann[6]) liegt unter 3500 A. E. die wirksame Strahlenart

Dass es sich bei diesem durch das Licht veranlassten Zerstörungsprozess um eine Photooxydation handelt, wie sie schon Witz[7])vermutet hat, bei welcher Luftsauerstoff und Feuchtigkeit eine massgebliche Rolle spielen, ist durch neuere Arbeiten ganz ausser Frage gestellt. Dorée und Dyer[8]), vor allem Ditz[9]) schliessen aus der Gleichartigkeit der Oxydationsprodukte bei Lichteinwirkung einerseits und bei der Einwirkung von Ozon [10]) und sauren Persulfatlösungen[11]) andererseits auf einen analogen Verlauf der Oxydationen. Trotzdem lichtgeschädigte Baumwolle alle Reaktionen oxydierter Zellulose gibt, zieht es Kauffmann[6]) vor, die Bildung einer isomeren Zellulose anzunehmen, die er «Photozellulose» nennt. Seine Beobachtung, dass sich sein Zerstörungs-

[1]) Geschichtliches vergl. bei Haller-Glafey, «Chemische Technologie der Baumwolle», Berlin 1928, S 23 ff.
[2]) Melliands Textilber. 1923, 586.
[3]) Bull. Rouen, 1883, 190.
[4]) Trans. Faraday Soc. 1924, 2607.
[5]) Bericht eines engl. Research Comittee, J. Soc. Dyers Col. 1925, 414.
[6]) Melliands Tertilber. 1926, 617.
[7]) (loc. cit.)
[8]) J. Soc. Dyers Col. 1917, 17.
[9]) Z. angew. 1927, 1478.
[10]) Cunningham und Dorée, J. Chem. Soc.. 1911, 497; Dorée, J. Chem. Soc. 1913, 1347.
[11]) Ditz, Chem. Ztg. 1907, 833, 844, 857. J. f. prakt. Chem. 1908, 78, 343.

prozess auch in einer Wasserstoffathmosphäre abspielt, steht im Gegensatz zu einem Befund von Barr und Hadfield[1]), die unter Wasserstoff nur minimale Veränderungen feststellen können. Das Vorhandensein eines Oxydationsprozesses kann jedoch nicht mehr angezweifelt werden, seitdem Scharwin und Parkschwer[2] als Oxydationsprodukt Kohlendioxyd nachweisen konnten und ausserdem den Nachweis erbrachten, dass die CO_2-Abspaltung vom Beginn der Lichteinwirkung an vor sich geht. Auf Grund eingehender Untersuchungen gelangen Barr und Hadfield[3]) weiterhin zu der Erkenntnis, dass Feuchtigkeit den Zerstörungsprozess begünstigt, während 'Heermann[4]) diese noch von untergeordneter Bedeutung hielt. Die grosse Empfindlichkeit von Zellulosen dem Licht gegenüber dokumentiert ein interessanter Befund derselben Forscher, demzufolge eine nur dreitägige Bestrahlung einer Probe schon eine deutliche Verminderung ihrer Viskosität in Kupferoxydammoniaklösung zur Folge hatte.

Wesentlich veränderte Bedingungen für die Oxyzellulosebildung unter Lichteinwirkung liegen in dem Augenblick vor, wo der Schädigungsprozess an einer gefärbten Faser vor sich geht. Wie aus zahlreichen von Haller und Ziersch[5]) ausgeführten Versuchen hervorgeht, ist die Einbusse an Festigkeit während der Bestrahlung von Färbungen im höchsten Grade von der Natur des betreffenden Farbstoffes abhängig; so üben z. B. substantive Farbstoffe eine Schutzwirkung aus, basische Farbstoffe katalysieren den Schwächungsprozess. Dasselbe gilt für katanolisierte Baumwolle und Färbungen auf Katanolgrundlage. Andere Farbstoffklassen wiederum zeigen ein unterschiedliches Verhalten. Für die Klasse der Küpenfarbstoffe konnte Landolt[6]) zeigen, dass es hier vornehmlich gelbe, orange und auch teilweise rote Farbstoffe sind, die eine Faserschwächung verursachen. Diese Beobachtung steht in gewisser Analogie zu einer Erscheinung, welche Scholefield und Patel[7]), Landolt[8]) und auch Nichol[9]) beschreiben: Mit der Küpenflüssigkeit gewisser Farbstoffe jener Farbnuance getränkte Gewebestreifen können schon nach ganz kurzer Belichtungsdauer erhebliche Schädigungen auf-

---

[1]) Soc. Dyers Col. 1930, 323.
[2]) Z. angew. 1927, 1008; 1928, 1159.
[3]) (loc. cit.)
[4]) Melliands Textilber. 1924, 745.
[5]) Dissertation Ziersch Dresden 1929, S. 73 ff. Vergl. auch die umfassende Zusammenstellung derjenigen Arbeiten, die sich mit der Strahlenintensität und der Einwirkungsdauer u. s. f. beschäftigen in derselben Dissertation.
[6]) Melliands Textilber. 1930, 937.
[7]) J. Soc. Dyers Col. 1928. 268.
[8]) Melliands Textilber. 1929, 533.
[9]) Canad. Text. Journ. 1929, 23; Ref. Melliand 1930, 307.

weisen. Während Scholefield und Mitarbeiter[1]) für diesen unter Farbstoffkatalyse vor sich gehenden Oxydationsprozess das bei der Autoxydation der Küpe sich bildende Wasserstoffsuperoxyd verantwortlich machen, hält Landolt[2]) die Rolle des Wasserstoffsuperoxyd für eine untergeordnete. Hingegen beweisen seine Versuche, dass der Oxydationsprozess bei «Kurzbelichtung» an die Gegenwart von Alkali und Luftauerstoff gebunden ist; so wird auch bei fertig oxydierten Färbungen Faserschädigung beobachtet, nicht oder nur in geringem Masse aber, wenn auf dieselben bei Abwesenheit von Alkali Wasserstoffsuperoxyd zur Einwirkung gelangt. Landolt fasst diese seine Versuchsergebnisse kurz zusammen: «Bei der Kurzbelichtung in Gegenwart von Alkali. katalysierenden Küpenfarbstoffen und Luft finden energische Reaktionen mit grösserem Sauerstoffumsatz statt, nämlich die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Oxyzellulose».

Diese interessante Eigenschaft gewisser gelber und oranger Küpenfarbstoffe, unter Vermittlung des Lichts unter Umständen als energische Sauerstoffübertäger zu wirken, konnten Scholefield und Patel[3]) auch bei Verwendung von Bleichlaugen als Sauerstofflieferanten beobachten. Dass Chlorlaugen beim Stehen am Licht sehr schnell ihre Bleichkraft einbüssen, konnten schon Lunge und Landolt[4]) feststellen; den Bleichvorgang selbst, hinsichtlich seiner Beeinflussbarkeit durch ultra-violette Strahlen, studierte Escourrou.[5]) Darüber hinaus tritt nun nach Scholefield ein weiterer Katalyteeffekt auf, wenn das Licht mit Hilfe der genannten Farbstoffe seine Wirkung ausüben kann. Als Grund für die Erscheinung wird eine durch die Färbung verursachte verstärkte Lichtabsorption angenommen; im Dunkel ist eine Katalysewirkung der Farbstoffe nicht feststellbar.

Naturgemäss ist die Photooxydation der Zellulose nicht nur durch Farbstoffe katalysierbar. Von anderen katalytisch wirkenden Stoffen sind vor allem Metalle und Metallsalze zu nennen. So erwähnt bereits Witz[6]) die verderbliche Wirkung metallsalzhaltiger Schlichten; die Praxis hat die Gefährlichkeit metallischer Verunreinigungen schon lange erkannt, besonders wiederum die des Eisens.

---

[1]) loc. cit. und Scholefield und Goodyear, Melliand 1929, 867.
[2]) Melliands Textilber. 1930, 937.
[3]) J. Soc. Dyers Col. 1929, 175.
[4]) J. Soc. Dyers Col. 1885, 281.
[5]) Chim. et Ind. 1928, 989.
[6]) Bull. Rouen 1883, 196.

b) Die Oxyzellulosebildung bei der Chlorbleiche.

Während die Verunreinigungen der Zellulosefasern, die ihnen durch Wachstum und technische Vorbehandlung mitgegeben sind, sich relativ leicht und ohne Gefahr für die Faser selbst entfernen lassen, sind die bereits erwähnten natürlichen Farbstoffe der Zellulose nur schwer zu zerstören und erfordern, soll diese Zerstörung innerhalb kurzer Zeit und vollständig geschehen, die Anwendung heftig wirkender Oxydationsmittel. Seit die Rasenbleiche durch die Bleiche mit künstlichen Oxydationsmitteln verdrängt ist, spielt das Chlor eine ausschlaggebende Rolle, nicht zuletzt deshalb, weil es auf lange Zeit das einzige Bleichmittel war, das in Form des Chlorkalks sich leicht handhaben liess und in genügender Menge verfügbar war. So entstehen die ersten Berichte über Veränderungen der Zellulosefasern durch Oxydationsmittel aus Beobachtungen heraus, die man reichlich Gelegenheit hatte, an der technischen Chlorbleiche zu machen. Leukauf[1]) fasst die Einwirkung von Chlor auf Zellulose als Chlorierungsreaktion auf, Kolb[2]) erkennnt den Prozess, der bei zu heftiger Einwirkung des Bleichmittels zu zerreiblichen Produkten führt, erstmalig als Oxydationsvorgang. Auch die viel zitierten Arbeiten von Witz[3]) haben ihren Ausgangspunkt in Beobachtungen bei der Bleiche. Seinen ersten systematischen Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorkalklösungen auf Baumwolle ist als Wichtigstes zunächst lediglich zu entnehmen, dass die Schädigungsprozesse in überzeugender Weise als Oxydationsprozesse erkannt wurden. Seine Präparate interessieren hier deshalb weniger, weil bei ihnen ein Schädigungsgrad erzwungen wurde, wie er praktisch selbst bei einer starken Ueberbleiche wohl kaum in Frage kommt. Das Hauptaugenmerk soll hier auf relativ schwache Schädigungen gerichtet sein, denen zu begegnen das wesentliche Problem der Chlorbleiche darstellt; ist es doch ausserordentlich schwer, den Bleichprozess so zu lenken, dass zwar alle Begleitsubstanzen der Zellluose zerstört werden und ein möglichst reines Weiss resultiert, aber andererseits noch kein oxydativer Eingriff in das Fasergefüge selbst stattfindet.

Schwache Schädigungen wirken sich, abgesehen von der Einbusse eines Materials an mechanischer Festigkeit, weiter dahin aus, dass das überbleichte Material Neigung zum Vergilben zeigt. Ambühl[4]) glaubt, das Vergilben einer gebleichten Probe voraus-

[1]) J. f. prakt. Chem. 21, 316 (1840).
[2]) Bull. Mulhouse 1868, 914.
[3]) Bull. Rouen 1882, 416.
[4]) Chem. Ztg. 1903, 792.

sagen zu können durch Ermittlung ihres Gehaltes an Asche, freiem Fett und Fettsäuren, wobei bestimmte Maximalwerte eines normal gebleichten Prüflings zum Vergleich herangezogen werden. Freiberger[1]) beschleunigt den natürlichen langsamen Gilbprozess durch Dampfbehandlung der Ware als solcher oder nach vorheriger schwach alkalischer Imprägnierug. Der Gilbeffekt wird an Hand einer von ihm geschaffenen Weisskala gemessen und danach die Güte und Vollständigkeit der stattgehabten Bleichwirkung beurteilt. Von besonderer Wichtigkeit ist die an zahlreichen Versuchen gewonnene Erkenntnis, dass die Neigung zum Gelbwerden proportional der Einwirkungsdauer der Bleichflotte, also proportional dem Gehalt einer Ware an Oxyzellulose zunimmt. Die Beziehung, dass der Oxyzellulosegehalt einer Ware in direkter Proportion abhängt von der Einwirkungsdauer der Bleichflotte, gelingt Freiberger[2]) erstmalig durch Bestimmung des aufgenommenen Methylenblaus aufzuzeigen.

Ristenpart[3]) untersucht mit seiner eingehend ausgearbeiteten Methylenblauzahl die Abhängigkeit der Oxyzellulosebildung von Temperatur und Konzentration der Bleichlösung und konstatiert, dass bei einer Zunahme derselben auch die Oxyzellulosebildung eine grössere wird. Weiter kann festgestellt werden, dass die Gefahr einer Schädigung in saurer Lösung grösser ist als in alkalischer. Die Kupferzahl zur Beurteilung eines Bleicheschadens heranzuziehen, begegnet einigen Schwierigkeiten. Wenzl[4]) weist darauf hin, dass unter der Voraussetzung einer völligen Unlöslichkeit der Oxyzellulose in der Bleichflotte die Kupferzahl ein Mass für den Bleichschaden sein kann. Da mit steigendem Alkaligehalt einer Hypochloritlauge auch die Löslichkeit der Oxyzellulose zunimmt, entzieht sich mitunter ein beträchtlicher Teil der reduzierenden Gruppen der Bestimmung, besonders da dieselben aus der Behandlung mit Alkali wahrscheinlich nicht unverändert hervorgehen. Korte[5]) zeigt die Gültigkeit des eben gesagten auch für die Permanganatzahl auf und empfiehlt zur Kontrolle die Bestimmung der Festigkeitseinbusse. Die Erniedrigung der mechanischen Festigkeit erscheint nach einer Alkalibehandlung eher noch grösser, da Abbauprodukte, die im Fasergefüge verkittend wirken, herausgelöst werden. Nach Wenzl ist Uebereinstimmung zwischen dem Verlauf der Kupferzahl und dem der Festigkeit nur bei schwachen Schädigungen zu erwarten.

[1]) Färber-Ztg. 1917, 1, 221, 249.
[2]) Färber-Ztg. 1915, 315.
[3]) Monatsschr. Textil-Ind. 1923, 84, 208, 263.
[4]) Wochenbl. f. Papierfabr. 1925, 994, 1024.
[5]) Melliands Textilber. 1925, 663.

Diese Abhängigkeit des Ergebnisses einer Oxyzellulose-Bestimmungsmethode vom Ph der Bleichflotte führt Birtwell, Clibbens und Ridge[1]) zur Annahme von zwei Modifikationen der Oxyzellulose: In saurer Lösung bildet sich eine schwach Methylenblau-absorbierende, aber stark reduzierende Modifikation, in alkalischer Lösung ist die Absorptionsfähigkeit gegen Methylenblau stark ausgeprägt, hingegen die Reduktionsfähigkeit schwach. Diesem Befund widerspricht Ristenpart[2]), indem er einige Versuche anführt, aus denen ein gleichmässiges Anwachsen der Methylenblauaufnahme sowohl bei zunehmender alkalischer als auch saurer Oxydation zu entnehmen ist. Aus genauen Untersuchungen durch Anwendung gepufferter Bleichbäder folgern Clibbens und Ridge[3]), dass im Ph-Bereich 5 bis 10 die grösste Schädigungsgefahr im Neutralpunkt besteht. Dieser Befund steht in Widerspruch zu den Versuchen anderer Forscher, welche auf die besondere Gefahr der sauren Chlorbleiche hinweisen und ferner zu den Ergebnissen von Kauffmann[4]), der in mehreren Arbeiten über die Kinetik der Chlorbleiche die undissoziierte unterchlorige Säure als wirksames oxydierendes Agens erkannt hat. Demgemäss müsste in dem Masse, als die OH' Ionen verschwinden, die HOCl-konzentration zunehmen und damit die oxydierende Wirkung der Bleichflotte.

An Hand zahlreicher Versuchsdaten untersucht Haaga[5]) den Verlauf der Oxyzellulosebildung durch schwach alkalische Hypochloritflotten mittels der Kaufmann'schen Abkochzahl. Das Ergebnis zeigt wiederum einen annähernd proportionalen Verlauf zwischen der durch die Abkochzahl ermittelten Menge gebildeter Oxyzellulose und der Dauer der Einwirkung der Chlorlaugen. Auch die Löslichkeit oxydierter Zellulosen in schwachen kalten Alkalilaugen wird untersucht. Da relativ schwach geschädigte Ware noch keine löslichen Substanzen an die Lauge abgibt, scheint nicht befürchtet werden zu müssen, dass der Permanganatzahl ein Teil der abkochbaren Substanzen durch das Alkali schwach basischer Bleichflotten entzogen wird. Genauere und ausführliche Versuche, wie sich die Oxyzellulosebildung bei Variation der Bleichbedingungen an Hand der Götze'schen Silberzahl oder der Freiberger'schen Ferricylanzahl verfolgen lässt, stehen noch aus. Freiberger[6]) glaubt jedoch aus Versuchen, die einen Vergleich zwischen dem Schädigungsgrad und der Reinheit des erzielten

[1]) J. Textile Inst. 1925, 13.
[2]) Monatsschr. Textil-Ind. 1925, 307.
[3]) J. Textile Inst. 1927, 135.
[4]) Z. angew. 1924, 364; 1930, 840. Melliands Textilber. 1928, 694. Vergl. auch die Kontroverse zwischen Weiss und Kauffmann. Z. angew. 1931, 102.
[5]) Melliand 1929, 137, 390, 964; 1930, 222.
[6]) Melliands Textilber. 1930, 775.

Weiss zum Inhalt haben, entnehmen zu können, dass mit Chlorlaugen nur dann ein Optimum an Weiss erzielt werden kann, wenn man bereits die Zellulose selbst oxydativ angreift.

Wie mangelhaft diese «quantitativen» Untersuchungsmethoden zur praktischen Bleichkontrolle sind, darauf hat neuerdings Schmidt[1]) eingehend aufmerksam gemacht. Einem grossen Aufwand an Zeit und Mühe, den die Mehrzahl der Methoden erfordert, stehen meist Resultate gegenüber, die, wenn sie nicht ständig und in grosser Anzahl ausgeführt werden, absolut unzureichend sind und sichere Schlüsse auf den Grad einer Faserschädigung nicht zulassen. Wechseln doch die Bedingungen, die zu einer Faserschädigung führen können, von einem Zellulosematerial zum anderen und sind selbst innerhalb einer Bleichpartie nicht konstant. Ausserdem machen sich bei den angewandten Methoden all die Momente geltend, auf die bei der Besprechung des problematischen Charakters der Oxyzellulosebestimmungen als solcher aufmerksam gemacht wurde. Jedenfalls erfordert der sichere Nachweis einer stattgehabten Ueberoxydation die Ausführung mehrerer Bestimmungen zugleich, soll nicht aus dem geringen zahlenmässigen Ergebnis einer der zahlreichen Methoden ein Trugschluss gezogen werden. Im allgemeinen zieht man es vor, mehr qualitative Methoden heranzuziehen und aus der Intensität der eintretenden Reaktion die Grösse der Oxyzellulosebildung roh abzuschätzen, wobei die einfache und schnelle Ausführbarkeit einer Reaktion eine für die Praxis massgebliche Rolle spielt. Grosser Verbreitung als qualitative Reaktion erfreut sich die Methylenblauprobe, auch das Nessler'sche Reagens, das neuerdings wieder von Baur[2]) und von Schmidt[3]) als sehr eindeutig und zuverlässig empfohlen wird; ferner ist zu erwähnen das in der Praxis viel geübte Verfahren, den Grad der Gelbfärbung eines heissen Natronlaugealkalischen Auszuges als Kriterium für eine stattgehabte Oxydation heranzuziehen. Heinrich[4]) widmet sich dieser Methode in einer kürzlich erschienenen Arbeit.

Eine Sonderstellung nimmt die Viskositätsbestimmung als Mittel zur Bleichkontrolle ein. Bei Besprechung der Kupferoxydammoniakmethode ist auf die weitgehende Parallelität zwischen Festigkeitsverlust und Viskositätsabnahme bei fortschreitender Oxydation aufmerksam gemacht worden. Aus zahlreichen Arbeiten, die an jener Stelle summarisch aufgeführt sind und hier nicht mehr einzeln zitiert werden sollen, geht die besondere Eignung dieser Methode zur Kontrolle des Bleichprozesses hervor. Es er-

---

[1]) Melliands Textilber. 1930, 368.
[2]) Färber-Ztg. 1929, 153.
[3]) (loc. cit.)
[4]) Melliands Textilber. 1930, 113.

gibt sich sowohl bei saurer wie bei alkalischer Bleiche ein mit der Chlorkonzentration und Bleichdauer fortschreitender Schädigungseffekt. Die besondere Empfindlichkeit der Viskosität der betreffenden Schweitzer-Lösungen, schon kleinsten Schädigungen gegenüber, ist bemerkenswert und bestätigt die von Freiberger ausgesprochene Vermutung, dass auch bei einem schonend ausgeführten Bleichprozess schon ein gewisser Faserabbau eintritt.

Was den Einfluss der Vorbehandlung der Textilfasern und ihre eventuelle Verunreinigung auf die Grösse der Oxyzellulosebildung bei der Bleiche betrifft, so bestätigt sich zunächst die bekannte Erscheinung, dass mercerisiertes (gequollenes) Material besonders reaktionsfähig ist. Knecht und Müller[1]) weisen auf die leichte Angreifbarkeit von mercerisierter Baumwolle durch Oxydationsmittel hin, Clibbens und Ridge[2]) bestätigen diesen Befund für Bleichlaugen aller Art. Letztere beobachten ausserdem, dass auch nicht mercerisiertes Garn wie solches sich verhält, wenn die Bleichlaugen Alkali in für die Quellung nötiger Menge enthalten. Ausserordentlich verderbliche Formen kann die Oxyzellulosebildung annehmen durch Verunreinigungen, die auf den Zerfall von Bleichlösungen katalytisch einwirken, wie Metalle oder Metallverbindungen. Kind[3]) beobachtet solche Zerstörungen bei Berührung von Eisen und Kupferverbindungen mit der Faser während des Bleichens. Kauffmann[4]) untersucht einige Metallhydroxyde in ihrem Einfluss auf die «Rücklaufkonstante» einer Bleichlösung, wobei Kupfer, Zinn und Eisen als besonders gefährlich erkannt werden. Demselben Thema ist eine ausführliche Arbeit von Kind und Baur[5]) gewidmet, in welcher auch die gegenseitige Beeinflussbarkeit einzelner Metalle hinsichtlich des Katalyteffektes Berücksichtigung erfährt. Es sind auch Versuche ausgeführt worden mit dem Ziel, Zellulosefasern gegen eine Ueberoxydation durch Bleichlaugen zu schützen, allerdings mit anscheinend geringem Erfolg. Nach einem französischen Patent[6]) werden Fasern während des Bleichens mit oxydierbaren Substanzen der aromatischen oder hydroaromatischen Reihe, die kolloidal verteilt sind, behandelt. Andere Zusätze, wie das von Kind und Baur[7]) erwähnte Wasserglas oder aber Substanzen wie Benzoesäure, Acetanilid, Harnsäure u. a.[8]) verfolgen mehr den Zweck, auf die Bleichlaugen selbst stabilisierend zu wirken.

---

[1]) J. Soc. Dyers Col. 1926, 46.
[2]) J. Textile Inst. 1927, 135.
[3]) The Melliand 1930, 1527; Ref. Melliands Textilber. 1931, 129.
[4]) Melliands Textilber. 1928, 575.
[5]) Melliands Textilber. 1931, 184.
[6]) F. P. 695 105 der Oranienburger Chemischen Fabrik A. G.
[7]) (loc. cit.)
[8]) Rev. univ. Soie et Soies art. 1929; Ref. Cent. 1929, II, 2958.

c) **Die Oxyzellulosebildung durch Luft bei Gegenwart von Alkali.**

In Alkalilaugen bestimmter Konzentration getauchte, oder auch getauchte und abgepresste Zellulose wird vor ihrer Weiterverarbeitung zu Viskosekunstseide einige Zeit sich selber überlassen, da es sich gezeigt hat, dass dieser «Alterungsprozess» von Bedeutung ist für die Viskosität der aus der Alkalizellulose hergestellten Spinnlösungen. Aus übereinstimmenden Versuchen von Cross und Bévan[1]), Ost, Westhoff und Gessner[2]), Rassow und Wadewitz[3]) und anderen lässt sich entnehmen, dass sich die bei diesem Prozess auftretenden Veränderungen der Zellulose in einer mit der Dauer der Alterung abnehmenden Viskosität der daraus gewonnenen Viskoselösungen äussern. Da auch Kupferoxydammoniaklösungen und Lösungen von Zellulosenitraten, die sich aus solchen gealterten Materialien herstellen lassen, eine gegenüber dem Ausgangsmaterial verminderte Viskosität aufweisen, folgern Heuser und Schuster[4]), ferner Berl und Lange[5]) eine durch das starke Alkali bewirkte Mizellverkleinerung. Andererseits zeigt Waentig[6]), dass der Vorreifeprozess nur dann eintritt, wenn die Alkalizellulose der Einwirkung atmosphärischen Luftsauerstoffs ausgesetzt ist, und damit ist die Viskositätsabnahme von Lösungen gealterter Zellulose als Folge eines Oxydationsprozesses wahrscheilich gemacht. Diese Beobachtung steht in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche von Herzog und Krüger[7]), die durch Bestimmung der Dispersionsfähigkeit eine fortschreitende Abnahme der Teilchengrösse bei Einwirkung von Luft auf Alkalizellulose feststellen können. In einer weiteren Arbeit führt Waentig[8]) den Nachweis, dass die Natronlauge für sich keine Teilchenzerkleinerung verursachen kann und zitiert unter anderem den Mercerisationseffekt, der sich bekanntlich in einer Zunahme der Faserfestigkeit äussert. Da von Heuser und Schuster[9]) und Berl und Lange[10]) auch Viskositätsverringerung der Xanthogenatlösungen beobachtet wurden dann, wenn die Alkalizellulose unter Luftabschluss gealtert war, folgert Waentig[11]), dass eine nachträgliche Luftoxydation der Viskoselösung stattgefunden haben muss. Kita und Sakurada[12])

---

[1]) Chem. Ztg. 1909, 369.
[2]) Ann. 382, 352 (1911).
[3]) Journ. prakt. Chem. 1923, 303, 321.
[4]) Cellulosechem. 1926, 17.
[5]) Cellulosechem. 1926, 145.
[6]) Papierfabr. Festheft 1927, 112; Festheft 1928, 64.
[7]) Naturwissensch. 1925, 1040.
[8]) Cellulosechem. 1929, 81.
[9]) Cellulosechem. 1926, 44.
[10]) (loc. cit.)
[11]) Cellulosechem. 1929, 81.
[12]) Cellulosechem. 1929, 114.

machen auf die grossen Mengen Sauerstoff aufmerksam, die von der Faser adsorptiv festgehalten werden, wodurch auch bei einer Alterung unter Luftabschluss eine Oxydation möglich wird. Dieselben stellen auch eine Zunahme der Kupferzahl mit dem Grade der Alterung fest, entgegen Befunden von Ost und Westhoff[1]), Cross und Bevan[2]), Schwalbe[3]), Rassow und Wadewitz[4]) u. a., welche beobachten, dass die Kupferzahl mit zunehmender Reifedauer gleich bleibt oder sich eher verringert. Berücksichtigt man jedoch die Empfindlichkeit der reduzierenden Gruppen gegenüber Alkali, so sind diese widersprechenden Befunde nicht weiter verwunderlich.

Ausführliche Untersuchungen über die Oxydierbarkeit von Alkalizellulose durch gasförmigen Sauerstoff finden sich bei Weltzien und zum Tobel.[5]) Danach sind die Mengen aufgenommenen Sauerstoffs direkt proportional dem auf der Faser absorbierten Alkali; bei einer Aufnahme von 3 Atomen 0 auf $C_6H_{10}O_5$ erwiesen sich die Produkte als völlig in 10 %igem Alkali löslich. Bemerkenswerterweise besitzen sie eine sehr geringe Kupferzahl. Die Sauerstoffaufnahme lässt sich auf mancherlei Art beschleunigen. Nach Rassow[6]) tritt gesteigerte Oxydation bei Belichten der alkalischen Zellulose mit ultravioletten Srahlen ein, Wilson[7]) erreicht einen grösseren Oxydationseffekt durch Zusatz von Oxyden, Hydroxyden oder Salzen von Metallen, sodass es gelingt, den Vorreifeprozess wesentlich zu beschleunigen. In gleicher Weise empfiehlt Payas[8]) eine Verkürzung der Reifezeit durch Metallzusätze.

d) **Die Oxyzellulosebildung beim Zeugdruck.**

Ueber die Oxyzellulosebildung beim Zeugdruck existiert keine Literatur, obwohl dem Koloristen eindeutige Fälle der Oxyzellulosebildung bekannt sind und zwar bei Anwendung von Druckfarben, die als Aetzen Substanzen enthalten, welche Oxydatonswirkungen auszulösen imstande sind. Sie äussert sich mitunter störend in einer merklichen Faserschwächung an den bedruckten Stellen. Als wichtigste dieser Oxydationssätzen sind zu nennen:

---

[1]) Chem. Ztg. 1909, 194.
[2]) Chem. Ztg. 1909, 369.
[3]) Schwalbe, S. 39.
[4]) Journ. prakt. Chem. 1923, 266.
[5]) Ber. 60, 2024 (1927).
[6]) Melliands Textilber. 1929, 787.
[7]) Cellulosechem. 1920, 48.
[8]) Rev. Matières Plastiques 1926, 759; Ref. Aufsatz Waentig, Cellchem. 1929, 81.

Calciumhypochlorit in Anpassung an die alte Köchlin'sche «cuve décolorante»[1]) bei welcher der weinsäurehaltige Druck nachträglich durch eine Calciumhypochlorit-Lösung passiert wird;

Kaliumbichromat entsprechend der alten Chromatsätze auf Indigo[2]), welches, gemeinsam mit der Druckfarbe aufgedruckt, durch nachträgliches Passieren in Schwefelsäure zur Einwirkung gelangt;

normale Chlorätzfarben[3]), wie sie auf Indigo angewendet wurden, wobei als Oxydationsmittel Natriumchlorat und als Sauerstoffüberträger Ferrocyankalium zur Anwendung kommt;

Ferricyankalium nach dem alten Prozess von Mercer in alkalischem Medium. Die Ferricyankalium-haltigen, getrockneten Drucke werden hierbei nachträglich mit warmer Natronlauge behandelt.

Der Vollständigkeit halber sei endlich noch das Verfahren von Freiberger[4]) erwähnt, der durch Aufdrucken von Nitraten und Passieren in mässig konzentrierter Schwefelsäure eine starke oxydative Aetzwirkung erzielt.

Haller[5]) untersuchte bei einigen von diesen Prozessen die Grösse der Oxyzellulosebildung mittels der Zinnchlorür-Goldchlorid-Reaktion und gelangte zu folgendem Resultat:

Calciumhypochlorit, als «cuve décolorante» angewendet, ergab ebenso wie die Kaliumbichromatätze an den bedruckten Stellen eine recht intensive Braunrotfärbung; die Oxyzellulosebildung wird sich also annähernd in denselben Mengenverhältnissen bewegen. Sehr viel weniger kräftig war die Färbung bei der Einwirkung der Chloratätze und kaum bemerkbar bei der Anwendung von Ferricyankalium in alkalischem Medium. Dieser Befund entspricht vollkommen den in der Praxis gemachten Beobachtungen. Auffallend ist jedenfalls, dass im Falle der Ferricyankalium-Laugen-Wirkung die Bildung von Oxyzellulose hinter derjenigen bei Chlorateinwirkung zurücksteht, trotzdem man gerade mit dieser Aetze Bromindigofärbungen viel leichter und vollständiger ätzen kann als beispielsweise mit Chloratätzen.

[1]) Vergl. Persoz, Traité d'Impression 1846, III, 234.
[2]) Bull. Mulhouse 1892, 112—381.
[3]) Jeanmaire, Bull. Mulhouse 1895, 134.
[4]) D. R. P. 228, 694.
[5]) Privatmitteilung von Prof. Dr. Haller.

II. SPEZIELLER TEIL.

Das Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Oxyzellulosen diente, falls nicht anders angegeben, in allen Fällen das gleiche Zellulosematerial, und zwar ein Renforcégewebe der Fadenstellung 20/20 aus 30/30er Garn amerikanischer Baumwolle (Texas Good Middling).

Das Rohgewebe war möglichst schonend gereinigt mittels folgender Operationen:

durch enzymatische Entschlichtung bei 40° mit «Degomma» (1 kg auf 300 Liter Wasser);

durch zweimalige Druckbäuche, das heisst zweimaliges achtstündiges Kochen unter Luftabschluss und geringem Ueberdruck mit 2 %iger Natronlauge;

durch Waschen mit fliessendem Wasser, Absäuern in der Kälte mit ½ %iger Schwefelsäure und erneutes kräftiges Waschen.

Die auf dem Trockencylinder getrocknete Ware besass ein Gewicht von 124,5 gr pro m². Ihr Aschegehalt betrug 0,071 %, ihre Kupferzahl bestimmte sich nach Braidy zu 0,018, nach Schwalbe zu 0,025. Die mechanische Festigkeit des Gewebes, ausgedrückt in kg Bruchlast eines 5 cm breiten Streifens bei 5 cm Einspannlänge, betrug im Schuss 42,8 kg, in der Kette 49,3 kg. Trotzdem das Zellulosematerial nicht in chlorgebleichtem Zustande vorlag, war sein Weissgehalt in keiner Weise zu beanstanden.

1. Untersuchungen über die Chemische Natur von Hypochlorit-Oxyzellulosen.

a) Die Extraktion der Oxyzellulose.

Hauser und Herzfeld[1]) konnten Hydrozellulose durch Extraktion mit heissem Wasser zerlegen, und zwar in einen nicht reduzierenden Anteil, anscheinend chemisch intakte Zellulose, und einen reduzierenden, löslichen Anteil, Abbauprodukte von höherer und niedriger Molekulargrösse. Es erschien uns von grundsätzlichem Interesse, ähnliche Versuche auch mit oxydierter Zellulose auszuführen, einerseits um zu prüfen, ob das für Hydrozellulose gefundene adsorptive Verhältnis zwischen Zellulose und Abbauprodukten auch bei Oxyzellulose besteht, andererseits hofften wir, aus dem Studium der evtl. durch Extraktion abgetrennten Spaltprodukte Schlüsse auf den Verlauf des oxydativen Zelluloseabbaus ziehen zu können.

Gegen die Hauser-Herzfeld'sche Methode, die chemische Reinheit der extrahierten Präparate nach der Höhe ihrer Kupferzahl zu

[1]) Chem. Ztg. 1915, 689.

beurteilen, ist prinzipiell einzuwenden, dass der negative Ausfall einer Reduktionsprobe noch wenig über die chemische Identität eines Materials mit chemisch unveränderter Zellulose aussagt; trotzdem haben auch wir uns entschlossen, den Extraktionseffekt an Hand der Kupferzahl zu verfolgen. Wir gingen hierbei in der Hauptsache von praktischen Gesichtspunkten aus — schnelle Ausführbarkeit der Bestimmung bei guter Reproduzierbarkeit der Werte — ferner interessierten uns gerade die reduzierenden Anteile in der Oxyzellulose, und endlich bestand jederzeit die Möglichkeit, den Reinheitsgrad fraglicher Präparate an Hand weiterer Methoden zu kontrollieren, beispielsweise durch Ermittlung der optischen Drehung in Kupferoxydammoniak.

Kupferzahl und Ausgangsmaterial.

Zunächst ist über einige Vorversuche zur Bestimmung des Reduktionsvermögens zu berichten, ferner über die Herstellung eines Ausgangsmaterials von gleichmässigem Schädigungsgrad. Wir glaubten, zwischen den beiden wichtigsten Kupferzahl - Bestimmungsmethoden wählen zu müssen, der nach Schwalbe[1]) und der neueren nach Braidy.[2]) Da über die Genauigkeit der Methoden die widersprechensten Angaben in der Literatur zu finden sind, wurden an Hand verschiedener Oxyzellulosematerialien die Reproduzierbarkeit der Werte beider Methoden einer Prüfung unterzogen. Von 3 Permanganat- und 3 Hypochloritoxyzellulosen, deren Schädigungsgrade — gemessen an der Menge des zur Oxydation aufgewendeten Sauerstoffs — sich verhielten wie 1 : 3 : 5, wurden die Kupferzahlen nach Schwalbe und nach Braidy bestimmt. Die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls wurde in allen Fällen durch Lösen in Ferrisulfat-Schwefelsäure und Titration mit Permanganat nach Häggluud[3]) ermittelt. Die Versuche sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, ebenso die ungefähren maximalen Schwankungen der Einzelwerte in Prozenten vom Mittel. Die Einwagen beziehen sich auf getrocknete Zellulosematerialien.

Permanganat - Oxyzellulosen.

	Einwage in gr trocken	$cm^3 KMnO_4$ t=0,0768	Kupferzahl nach Braidy	Kupferzahl nach Schwalbe	Schwankungen der Werte in %
1.	1,447	2,50	—	0,85	
	1,310	2,20	—	0,82	2%
	1,413	1,90	0,66	—	
	1,376	2,35	0,83	—	10%

[1]) Z. angew. 1910, 924.
[2]) Vergl. bei Clibbens und Geake, Textile Inst. 1924, 27.
[3]) Papierfabrikat 1919, 301.

	Einwage in gr trocken	$cm^3 KMnO_4$ t=0,0768	Kupferzahl nach Braidy	Kupferzahl nach Schwalbe	Schwankungen der Werte in %
2.	1,527	11,95	—	3,82	
	1,513	11,95	—	3,86	0,5%
	1,450	13,65	4,60	—	
	1,229	14,25	5,65	—	10%
3.	1,465	14,40	—	4,80	
	1,385	13,75	—	4,85	0,5%
	1,399	15,20	5,32	—	
	1,412	16,00	5,53	—	2%

Hypochlorit - Oxyzellulosen.

	Einwage in gr trocken	$cm^3 KMnO_4$ t=0,0768	Kupferzahl nach Braidy	Kupferzahl nach Schwalbe	Schwankungen der Werte in %
1.	2,663	2,80	—	0,51	
	2,359	2,70	—	0,56	
	2,457	2,80	—	0,56	6%
	2,528	3,50	0,68	—	
	2,428	2,70	0,54	—	
	2,388	3,15	0,64	—	13%
2.	2,376	11,15	—	2,29	
	2,394	11,00	—	2,24	
	2,548	10,45	—	2,10	5%
	2,484	13,15	2,58	—	
	2,501	13,05	2,55	—	
	2,285	10,90	2,34	—	6%
3.	2,559	20,60	—	3,94	
	5,453	20,60	—	4,10	
	2,533	20,80	—	4,01	2%
	2,712	22,50	4,05	—	
	2,445	19,45	3,88	—	
	2,638	19,45	3,59	—	6%

Die Kupferzahlen nach Schwalbe schwanken durchweg weniger als die nach Braidy, sodass wir uns auf Grund dieser Ergebnisse zur Anwendung der ersteren Bestimmungsmethode entschlossen. Trotzdem die prozentualen Schwankungen vom Mittelwert mit steigenden absoluten Werten der Kupferzahlen abnehmen, erschienen sie uns noch reichlich hoch. Eine Hauptfehlerquelle der Schwalbe'schen Methode glaubten wir nun darin zu sehen, dass das direkte Erhitzen der Fehling'schen Lösung mit einer Gasflamme während des Reduktionsorganges die Gefahr der Ueberhitzung und damit der Selbstzersetzung der Fehling'schen Lösung mit sich bringt. In der Tat konnten wir die Fehlergrenze wesentlich herabsetzen durch Verwendung eines auf 150° vorgeheizten Glycerinbades an Stelle des von Schwalbe vorgeschriebenen

Teclubrenners. Der Effekt soll an einer Hypochlorit-Oxyzellulose von relativ hohem Oxydationsgrade veranschaulicht werden:

Einwage in gr trocken	$cm^3 KMnO_4$ t = 0,0768	Cu-zahl bestimmt mit Teklubr.	Glycerinb.	Schwankungen d. Werte in %
1,424	32,5	11,13	—	
1,709	40,2	11,49	—	2%
1,482	34,45	11,36	—	
1,470	34,6	11,50	—	
2,377	55,0	—	11,32	
2,311	53,6	—	11,34	0,2%
2,460	52,45	—	11,34	
1,370	32,4	—	11,36	

Das wesentlich günstigere Ergebnis bei indirekter Erhitzung mit einem Glycerinbad ist nicht zu übersehen. Berücksichtigt man ausser diesem direkten Bestimmungsfehler noch Ungenauigkeiten in der Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Prüflinge, geringe Unregelmässigkeiten im Oxydationsgrade der Materialien, so dürfte bei dieser Art der Schwalbe'schen Kupferzahl-Bestimmungsmethode mit einem maximalen absoluten Fehler von $\pm$ 0,05 der resultierenden Kupferzahlen zu rechnen sein, in obigem Falle also mit Schwankungen von 0,5% vom Mittelwert.

Zur Darstellung eines Ausgangsmaterials von genügend gleichmässigem und genügend hohem Oxydationsgrade unterwarfen wir das eingangs beschriebene Gewebe folgenden Prozessen:

Tränken in einer, nur wenig freies Alkali enthaltenden Natriumhypochloritlösung von 17° Bé ;

Gleichmässiges und kräftiges Abquetschen zwischen zwei Gummiwalzen (hydraulischer Foulard);

12stündiges Verhängen in einer CO_2-Atmosphäre;

Absäuern mit einer kalten, 0,5 %igen Salzsäurelösung;

2stündiges Waschen in fliessendem Wasser, Waschen in destilliertem Wasser, Trocknen bei 50°.

Das so erhaltene Material wurde mechanisch in Stücke von 25 mm^2 zerkleinert, gut durchgemischt und verschlossen aufbewahrt. Seine Kupferzahl nach Schwalbe bestimmte sich nach scharfer Trocknung zu 11,34. Die Trocknung der extrahierten Substanzen geschah in allen Fällen auf die Weise, dass man sie nach Verdrängen des Wassers mit Alkohol-Aether in eine Vakuumpfanne brachte und dort eine Stunde bei 105° beliess; zwischen diese und die Wasserstrahlpumpe war ein Chlorkalziumrohr zwischengeschaltet.

Extraktion im Soxleth mit Wasser.

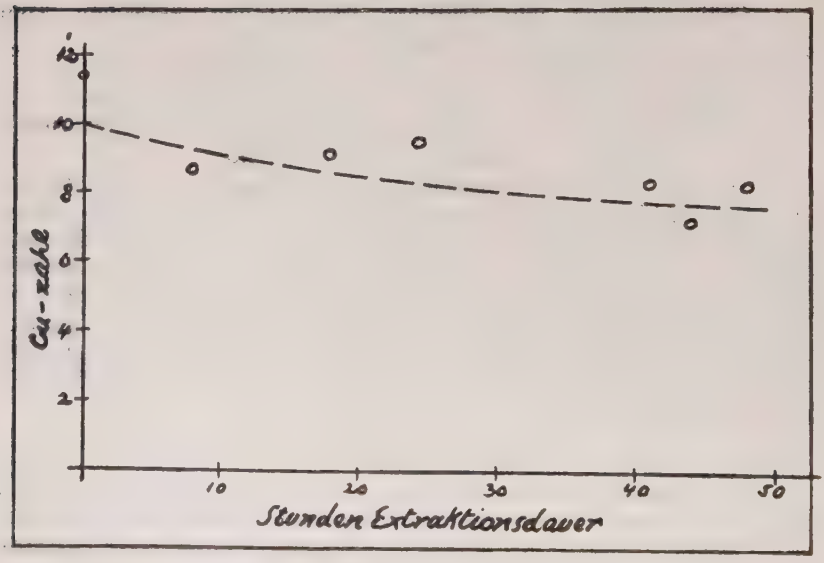
In Analogie zu den Versuchen von Hauser und Herzfeld gingen wir zunächst an eine Extraktion der Oxyzellulose im Soxleth heran. Wir brachten eine eingewogene Menge des Ausgangs-

materials in eine Schleicher-Schüll'sche Extraktionshülse, verschlossen diese dicht durch Ueberstülpen einer zweiten, etwas grösseren, extrahierten eine bestimmte Zeit mit heissem Wasser und pülten danach den ganzen Hülseninhalt in der Schwalbe-Kolben zur Bestimmung der Kupferzahl. Dieses Verfahren ist etwas verschieden von demjenigen nach Hauser-Herzfeld, welche von Zeit zu Zeit der Hülse Proben entnahmen, diese abwogen und ihren Reduktionswert bestimmten; jedoch glaubten wir nach unserer Methode besser den gleichmässigen Verlauf der Extraktion und die Reproduzierbarkeit der erzielten Werte überprüfen zu können.

Um die Abnahme des Reduktionsvermögens in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer zu untersuchen, wurden nun die Kupferzahlen verschieden lang extrahierter Oxyzellulosen bestimmt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle detailliert aufgeführt und zur anschaulichen Darstellung in ein Koordinatennetz eingetragen.

Ausgangsmaterial: Kupferzahl 11,34.

Extr.-dauer in Stunden	Einwage in gr trocken	$cm^3 KMnO_4$ t=0,0768	Cu-zahl	Abnahme in %
8	2,538	46,5	8,76	23
18	2,386	44,5	9,10	20
24½	2,295	44,3	9,43	17,5
41	2,361	40,1	8,30	27,5
44	2,799	38,7	7,20	37
48	1,433	24,2	8,25	27



Aus dem Kurvenbild ist ersichtlich, dass von einem kontinuierlichen Verlauf der Extraktion keine Rede sein kann. Mehr als dieses Ergebnis — welches sich schliesslich aus der unregelmässigen Tätigkeit des Soxleth, bedingt durch schwankenden Gasdruck und wechselnde Aussentemperatur erklären lässt — interessiert jedoch die Tatsache, dass die Abnahme des Reduktionsvermögens prozentual weit hinter derjenigen der Hydrozellulose zurückbleibt, die nach Hauser bei einer Extraktionsdauer von 50 Stunden nahezu 80 % erreicht. Da wir in Form von feuchtem Wasserdampf bald ein Extraktionsmittel gefunden hatten, das wesentlich günstigere Effekte liefert, ist auf weitere Untersuchungen mittels der Soxlethmethode verzichtet worden. Als Resultat dieser Parallelarbeit ist also zunächst lediglich das eine zu buchen, dass die Abbauprodukte der Oxyzellulose wesentlich hartnäckiger zurückgehalten werden als die der Hydrozellulose.

Extraktion mit feuchtem Wasserdampf.

Die Grundlage für diese Versuche bildet die Beobachtung, dass bei Einwirkung von feuchtem Wasserdampf auf Oxyzellulose — vorausgesetzt, dass für ständige Entfernung des kondensierten Dampfes Sorge getragen wird — deren Reduktionsvermögen weit schneller abnimmt, als wenn, wie im Falle der Soxlethextraktion, nur heisses Wasser zur Einwirkung gelangt.

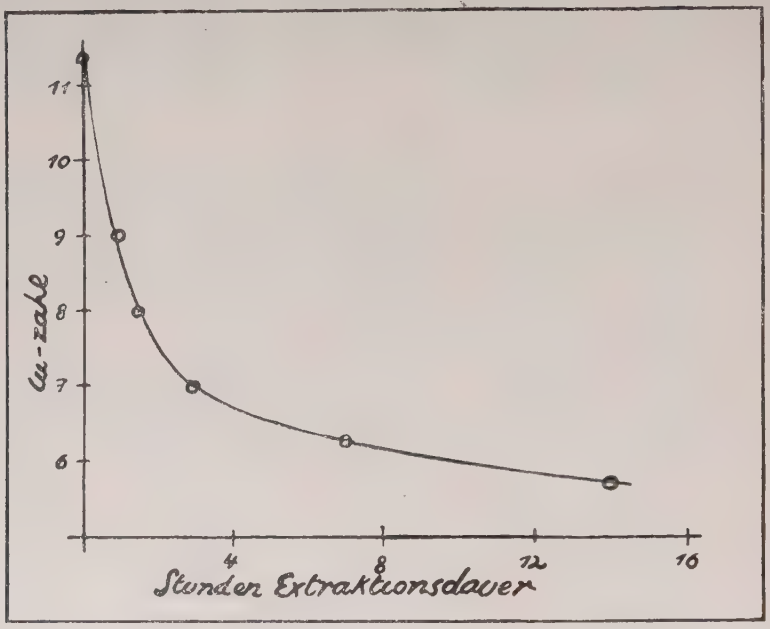
Bei allen nachstehenden Versuchen wurde so verfahren, dass die eingewogene Substanz in einen Jenaer Glasfiltertiegel gebracht wurde, durch den ein kontinuierlicher Strom heissen, feuchten Wasserdampfes gesaugt wurde. Der in einem geräumigen Kolben enwickelte, Wasserdampf passierte zunächst einen vertikal gestellten Luftkühler, dessen unterer Rand einen Jenaer Glasfiltertiegel (N. 4) eng umschloss ; die Verbindungsstelle war mit einem Gummiring nach aussen abgedichtet. Der Tiegel war in üblicher Weise mittels eines Vorstosses auf eine Saugflasche aufgesetzt, diese wiederum mit einer Wassertrahlpumpe verbunden. Ein am unteren Ende des Luftkühlers angebrachter Ansatz gestattete ein Thermometer bis knapp über die Oberfläche der Substanz einzuführen. War der Versuch in Gang gebracht, so liess sich leicht durch Regulieren der Gasflamme unter dem Dampfentwicklungskolben bei voller Saugleistung der Pumpe ein kontinuierlicher Dampfstrom durch die Substanz saugen, dessen Temperatur an der Stelle des Thermometers 99—100° betrug.

Nach Beendigung der Extraktion wurde die Einwage aus dem Tiegel quantitativ in den Kolben zur Schwalbe'schen Kupferzahlbestimmung übergespült. Die Kupferzahlen einer Reihe von Substanzen aus Versuchen mit verschiedener Extraktionsdauer seien in folgender Tabelle registriert:

Ausgangsmaterial: Kupferzahl 11,34.

Extraktionsdauer Stund.	log. Stund.	Einwage trocken	cm^3 $KMnO_4$ t=0,0768	Cu zahl	log Cu-zahl	Abnahme in %
1	0	2,403	44,3	9,00	0,95	21
1½	0,18	2,449	40,0	7,98	0,90	30
3	0,48	2,494	35,5	6,95	0,84	39
7	0,84	2,337	30,9	6,45	0,81	44
14	1,15	2,295	26,8	5,70	0,76	50

Die Kurvenzeichnung der erhaltenen Zahlen zeigt deutlich einen kontinuierlichen Verlauf der Abnahme der Kupferzahlen mit der Extraktionsdauer. Auffallend ist jedoch die Tatsache, dass

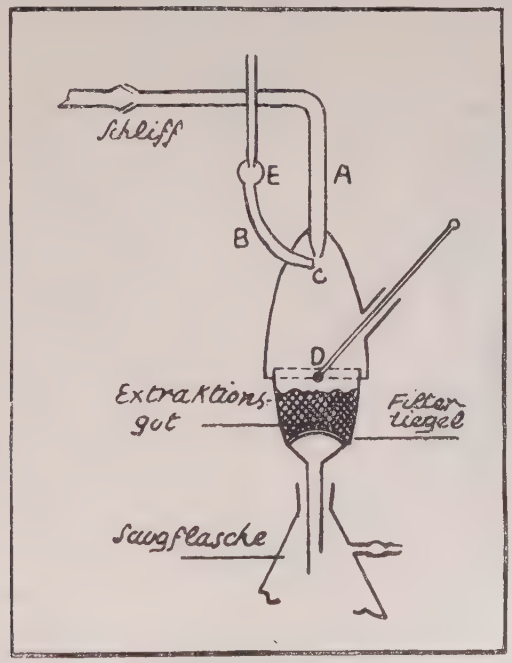


sich der eine Kurvenast nicht wie im Falle der Hydrozellulose dem Wert O asymptotisch nähert, sodern nur bis auf die Hälfte der Kupferzahl des Ausgangsmaterials herabgeht.

Es war nun das nächstliegende, durch Erhöhung der Durchströmungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes eine noch intensivere Extraktion des Gutes zu bewirken mit dem Ziel, den Verlauf der Kurve weiter herabzudrücken. Es konnte dies leicht bewerkstelligt werden durch Erzeugen grösserer Wasserdampfmengen, deren Durchströmungsgeschwindigkeit sich wiederum erhöhen liess durch Verwendung eines Jenaer Glasfiltertiegels von grösserer Porenweite (No. 3). Wir konnten im Verlaufe mehrerer Versuche — durch Einschalten von Luftkühlern mit verschiedener Kühlwir-

kung — die Beobachtung machen, dass das Maximum der Extraktionswirkung bei einem sehr feuchten Wasserdampf liegt, vornehmlich bei solchem, der chon nebelförmig kondensiertes Wasser mit sich führt. Der unübersichtlichen Druck- und Temperaturverhältnisse wegen ist jedoch dieser günstige Zustand des Dampfes schwer einregulierbar, sodass wir in der Folge daran gingen, dem Dampf knapp über der Substanz heisses Wasser zuzusetzen. Nach einer Reihe von Vorversuchen, die zum Ziele hatten, das Zusatzwasser in möglichst feiner Form in dem Dampf zu zerteilen unter Verhinderung eines örtlichen Auftropfens auf die Substanz, brachten wir schliesslich einen Extraktionsaufsatz zur Anwendung, der hier in einer Skizze wiedergegeben sein möge:

Der unter einem Druck von etwa 50 mm Hg durch A in den Extraktionsraum ausströmende Dampf wird urch B mit 80° heissem, ebenfalls unter Ueberdruck stehendem Zusatzwasser versetzt, das an der Selle C durch diesen zum Teil ebenfalls verdampft,



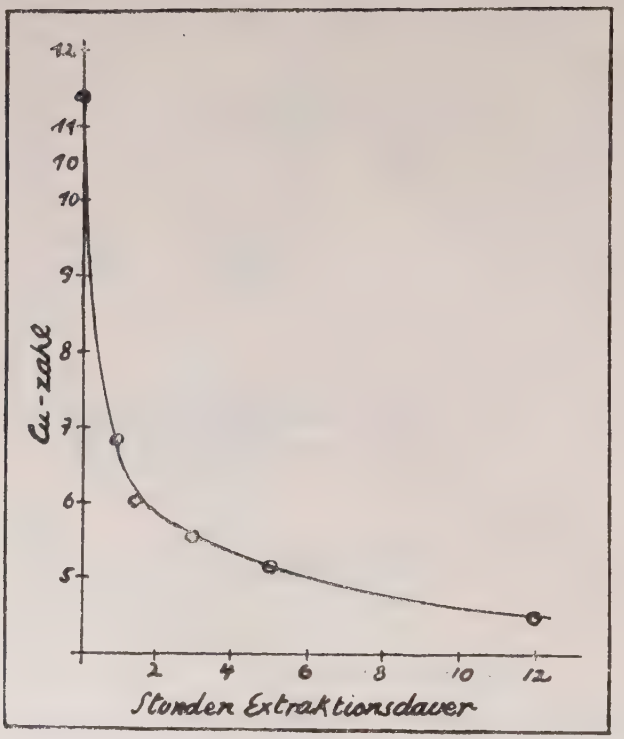
zum Teil vernebelt wird. Die Temperatur an der Stelle des Thermometers betrug durchweg 101 bis 102°. Die gleichmässige Feuchtigkeit des Dampfes liess sich einregulieren durch Veränderung der Menge des zugesetzten Wassers (E) und wurde kontrolliert durch Beobachtung der in die Saugflasche abtropfenden Extraktionsflüssigkeit.

Die mit dieser Apparatur ausgeführte Versuchsserie gab nun folgende Resultate:

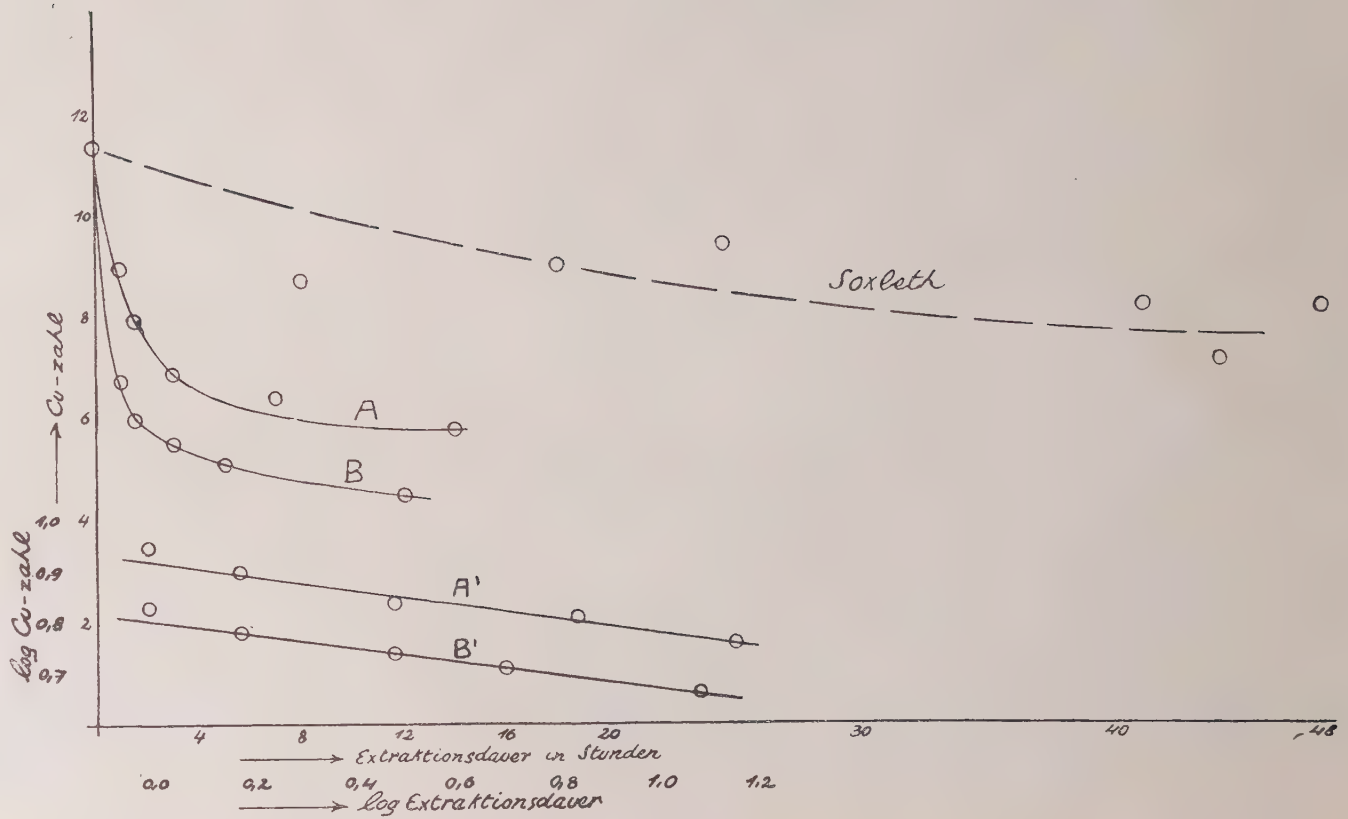
Ausgangsmaterial: Kupferzahl 11,34.

Extraktionsdauer Stund.	log. Stund.	Einwage trocken	cm^3 K MnO_4 t=0,0768	Cu zahl	log Cu-zahl	Abnahme in %
1	0,0	2,318	32,5	6,80	0,83	40
1½	0,18	2,404	29,7	6,02	0,78	47
3	0,48	2,303	26,2	5,55	0,74	51
5	0,70	2,448	25,8	5,14	0,71	55
12	1,08	2,431	22,5	4,52	0,66	60

Vergleicht man den durch diese Kurve graphisch dargestellten Extraktionsverlauf mit den zuvor erhaltenen, so erkennt man die bei weitem grösste Extraktionswirkung des feuchten Wasserdampfes.



Kurve A und B in der nachfolgend wiedergegebenen Abbildung zeigen den typischen Verlauf von Adsorptionskurven; werden die Werte auf Abszisse und Ordinate logarithmiert, so erhält man die von der Theorie geforderten Geraden (A^1 und B^1). Da


12
10
8
6
4
2
Cu-zahl
log Cu-zahl
1,0
0,9
0,8
0,7
Soxleth
A
B
A'
B'
4
8
12
16
20
30
40
48
Extraktionsdaver in Stunden
0,0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
log Extraktionsdaver

sich die Durchströmungsgeschwindigkeit und die Menge des extrahierenden Wasserdampfes praktisch nicht mehr erhöhen liess, wurden die eigentlichen Extraktionsversuche abgebrochen.

Sieht man von der relativ hohen Kupferzahl des zurückbleibenden extrahierten Materials ab, so wäre es das Nächstliegendste, aus dem Verlauf der Kurven in Analogie zu den Hauser'schen Folgerungen für Hydrozellulose auch hier auf eine adsorptive Bindung der Zellulose-Abbauprodukte an mehr oder weniger verändertes Zellulosematerial zu schliessen. Nun sind aber von manchen Forschern, u. a. von Pringsheim[1]) gegen diese Folgerungen Bedenken ausgesprochen worden, die sich dahin äussern, dass Abbauprodukte erst im Laufe der Extraktion aus leicht angreifbaren Teilen der Hydrozellulose abgespalten werden können, also nicht rückschliessend aus dem Kurvenverlauf eine adsorptive Bindung der Zelluloseabbauprodukte an Zellulose zu folgern sei. Diese Bedenken gelten natürlich auch hier. Zur Prüfung dieser Möglichkeit gingen wir von der Ueberlegung aus, dass eine Hydrolysewirkung des Wasserdampfes an leicht angreifbaren Teilen des Zellulosemoleküls einsetzt, sich in Form einer Aufspaltung von Acetalbindungen und somit Freilegung von Aldehydgruppen betätigen wird. Ein solcher Hydrolyseeffekt musste sich leicht kontrollieren lassen durch Ermittlung des Reduktionsvermögens des Extraktes; findet eine chemische Nebenwirkung des Dampfes nicht statt, so müssen sich die Kupferzahlen von Extrakt und extrahierter Substanz zu derjenigen des Ausgangsmaterials ergänzen. Bei nachstehenden Versuchen wurde der Extrakt im Vakuum bei 50° auf geringes Volumen eingeengt und in der Schwalbe'schen Apparatur zu der siedenden Fehlinglösung zugegeben. Das zum Teil kolloidal sich abscheidende Cu_2O liess sich leicht mit gereinigter Kieselgur niederschlagen und so der Bestimmung zugänglich machen.

Ausgangsmaterial: Kupferzahl 11,34; Extraktionsdauer 1 Stunde.

1. Versuch.	Einwage in gr trocken	cm^3 $KMnO_4$ t=0,0768	Cu-zahl	
Extrakt	2,337	23,4	4,88	Summe gegenüber dem
extrah. Subst.		32,2	6,72	Ausgangsmat. um 0,26
		Summe	11,60	d. s. 2,3 % zu hoch.

2. Versuch.	Einwage in gr trocken	cm^3 $KMnO_4$ t=0,0768	Cu-zahl	
Extrakt	2,521	28,4	5,50	Summe gegenüber dem
extrah. Subst.		33,3	6,45	Ausgangsmat. um 0,61
		Summe	11,95	d. s. 3,4 % zu hoch.

[1]) Cellulosechem. 1921, 57.

Die Versuche zeigen einwandfrei, dass, wenn überhaupt das geringe, im Verlauf der Extraktion erhöhte Reduktionsvermögen auf Hydrolyseeinwirkung des Wasserdampfes zurückzuführen und nicht als Versuchsfehler zu bewerten ist, diese eine ganz untergeordnete Rolle spielt. Es liess sich dieser Befund noch weiterhin erhärten durch die schon an anderer Stelle erwähnte Beobachtung, dass die Ertraktionswirkung keineswegs mit steigender Temperatur des Wasserdampfes zunimmt — was bei Annahme einer Hydrolysewirkung desselben zu vermuten wäre — sondern dass das Maximum des Extraktionseffektes ungefähr bei der Siedetemperatur des Wassers liegt. Bei den folgenden Versuchen, die die Abhängigkeit des Extraktionseffektes von der Dampftemperatur illustrieren, geschah die Ueberhitzung des Wasserdampfes in der Weise, dass man ihn ein mit schwacher Flamme erhitztes Rohr aus Pyrexglas passieren liess.

Ausgangsmaterial: Kupferzahl 11,34; Extraktionsdauer 1 Stunde.

Dampftem. [1]) in °Cels.	Einwage in gr trocken	cm^3 $KMnO_4$ t=0,0768	Cu-zahl	Abnahme in %
101—102	2,318	32,5	6,80	40
108	2,420	51,3	10,35	9
115	2,360	53,6	11,10	2

Die Extraktionsergebnisse können also dahingehend zusammengefasst werden, dass ein Teil der in Oxyzellulose vorhandenen reduzierenden Abbauprodukte sich als solche mit Wasserdampf Wasser herauslösen lassen und dass dieser lösliche Anteil in adsorptiver Bindung an der urprünglichen Oxyzellulose festgehalten war.

Ein augenscheinlicher Unterschied zwischen dem Verlauf der Adsorptionskurven von Oxyzellulose und Hydrozellulose besteht nun, wie bereits festgestellt wurde, darin, dass jene nur auf etwa die Hälfte der Kupferzahl des Ausgangsmaterials heruntergeht, die oxydativen Abbauprodukte sich also nur teilweise aus dem Oxyzellulosematerial entfernen lassen. Nun ist es bekannt, dass Alkalilauge oxydierte Zellulose zum Teil kolloidal in Lösung bringt, während eine Substanz zurückbleibt, die gegenüber dem Ausgangsmaterial eine wesentlich erniedrigte Kupferzahl aufweist. Dieselbe Erscheinung konnte beobachtet werden, wenn dem Dampf während der Extraktion Alkali zugesetzt wurde. Es geschah dies derart, dass an Stelle des zum Befeuchten des Dampfes zugesetzten Wassers alkalische Lösungen verwendet wurden. Aus folgender Tabelle ist zu entnehmen, dass die Extraktionswirkung — wiederum

[1]) Gemessen an Stelle D der zuletzt beschriebenen Apparatur.

gemessen an der Abnahme der Kupferzahl des zurückbleibenden Materials — sich wesentlich durch Alkalizusatz erhöhen lässt und sie weiterhin ungefähr parallel geht der Konzentration der zugesetzten OH-Jonen.

Ausgangsmaterial: Cu-zahl 11,34; Extraktionsdauer 1 Stunde.

Zusatzflüssigkeit		Einwage in gr trocken	$KMnO_4$ cm³ t=0,0768	Cu-zahl	Abnahme in %
Reines H_2O		2,318	32,5	6,80	40
1. Ammoniak	0,1 %	2,368	31,3	6,45	43
2. „	1,0 %	2,509	29,5	5,73	49
3. $NaHCO_3$	0,1 %	2,367	27,4	5,65	50
4. $NaHCO_3$	1,0 %	2,527	24,1	4,65	59
5. Na_2CO_3	1,0 %	2,343	18,5	3,85	66
6. NaOH	0,1 %	2,370	17,2	3,54	69
7. NaOH	1,0 %	2,358	8,0	1,65	85

An sich ist dieses Ergebnis weiter nicht interessant. Was uns in diesem Zusammenhange wichtig erscheint, ist die Tatsache, dass die alkalischen Extrakte bei der Dialyse durch Kollodiumhautmembranen gegen dest. Wasser sehr bald einen grossen Teil feinverteilter weisser Substanz ausflockten, eine Erscheinung, die bei Anwendung reiner wässriger Extrakte nicht beobachtet werden konnte; die Extrakte passierten nach längerer Zeit glatt die Membran. Es zeigt sich also hier mit aller Deutlichkeit, dass der Extraktionsvorgang, der zu einer Abnahme der Kupferzahl des extrahierten Materials führt, im Falle der Anwendung von Wasserdampf-Wasser allein einem Herauslösen wasserlöslicher Produkte entspricht, während bei Verwendung alkalischer Extraktionsmittel daneben noch eine mit der OH' Jonenkonzentration wachsende Peptisationswirkung auftritt. Diese Alkalipeptisation entfernt, wie aus dem letzten der aufgeführten Versuche zu entnehmen ist, bei genügend hoher Alkalikonzentration auch die mit Wasser allein nicht mehr herauslösbaren reduzierenden Abbauprodukte nahezu vollständig; allerdings werden sie nicht mehr allein als solche herausgelöst — das zeigen die Dialysierversuche — sondern zusammen mit einer grossen Menge von Substanz, die sich ihrem chemichen Verhalten nach in nichts von «Oxyzellulose», also dem Ausgangsmaterial, unterschied. Es ist gezeigt worden, dass bei Extraktion mit Wasserdampf-Wasser die Summe der Kupferzahlen von Extrakt und extrahierter Subtanz die des Ausgangsmaterials ergibt. Dies ist schon bei schwach alkalischer Ertraktion nicht mehr der Fall, wie aus folgendem Versuch mit 1 %igem Ammoniak (No. 2 der letzten Versuchsserie) hervorgeht. Zur Bestimmung der Kupferzahl des Extraktes wurde hierbei so verfahren, dass das Ammoniak in Vakuum entfernt und die Flüssigkeit auf ein geringes Volumen gebracht wurde; nach Zugabe der Flüssigkeit zu der

siedenden Fehlinglösung und Beendigung der Reaktion liess sich das zum Teil kolloidal ausgefallene Cu_2O mit Kieselgur niederschlagen und der Bestimmung zuführen.

Ausgangsmaterial: Cu-zahl 11,34; Extraktionsdauer 1 Stunde.

	Einwage in gr trocken	cm^3 $KMnO_4$ t=0,0768	Cu-zahl	
Extrakt	2,509	22,4	4,32	Summe gegenüber dem
extrah. Subst.		27,4	5,73	Ausgangsmaterial um
		Summe	10,05	1,29 d. s. 11% zu tief.

Dieser Befund zwingt zu der Annahme, dass die reduzierenden Gruppen die Alkalibehandlung nicht unverändert überstehen. Es ist dies mit ein Grund, dass wir uns bei der Untersuchung der der Extrakte auf die Produkte der Extraktionen mit reinem Wasser beschränkt haben.

b) **Die Untersuchung der extrahierten Substanz.**

Der nahezu wagrechte Verlauf der Adsorptionskurve am Ende der Extraktion lässt vermuten, dass beinahe alle wasserlöslichen reduzierenden Abbauprodukte aus der Oxyzellulosensubstanz entfernt worden sind. Als was ist nun diese extrahierte Substanz anzusprechen?

Die äussere Struktur.

Die ursprüngliche Oxyzellulose hat äusserlich eine starke Veränderung erfahren: Die Gewebestruktur ist zwar noch vorhanden, erweist sich jedoch bei näherer Untersuchung als ein ganz morsches Gerüst; die Substanz ist unter den Fingern zu einem feinen mehligen Pulver zerreibbar. Der Unterschied gegenüber dem Ausgangsmaterial ist noch deutlicher erkennbar nach Extraktion von losen, mit Brom und Kalk oxydierten Baumwollinters. Die äussere Struktur hat sich total verändert; während die Oxyzellulose eine äusserlich intakte Faserstruktur aufweist, lassen sich am extrahierten Material unter dem Mikroskop nur noch kleine einzelne Faserbruchstücke erkennen, die selbst wieder nach allen Richtungen von Rissen durchsetzt sind. Dieses Fasermehl ist mit Wasser zu einem Brei anteigbar, der nach dem Abdunsten des Wassers zu brüchigen Häutchen erstarrt. All diese Erscheinungen nach der Extraktion sind gleichbedeutend mit einem völligen Verschwinden der vorher immer noch erheblichen mechanischen Faserfestigkeit. Aus diesem Befund lässt sich entnehmen, dass in der Oxyzellulose oxydativ abgebaute Substanzen auf weniger stark oder nicht angegriffene Teile der Faser verkittend wirken; die Extraktion entfernt diese Kittsubstanzen, sodass die Faser in Bruchstücke auseinanderfällt.

Das Reduktionsvermögen.

Dieses zurückbleibende Mehl aus Faserbruchstücken weist nun immer noch eine hohe Kupferzahl auf, sodass die extrahierte

Substanz nicht wie im Falle der Hydrozellulose als chemisch intakte Zellulose angesprochen werden kann. Es ist gezeigt worden, dass durch alkalische Extraktion das Reduktionsvermögen zwar weiter herabgedrückt werden kann, dass jedoch gleichzeitig die Verhältnisse undurchsichtig werden: Es wird Alkalipeptisation beobachtet, die reduzierenden Gruppen werden verändert, die Gefahr eines chemischen, durch das Alkali bewirkten weiteren Eingriffes in das Zellulosemolekül liegt nahe. Es schien also auf dem Wege der Abtrennung mit Alkali eine nähere Untersuchung der nach der Wasserdampf-Wasserextraktion verbleibenden reduzierenden Gruppen nicht möglich zu sein.

Wir rechneten nun noch mit der Möglichkeit, dass die nach der Extraktion nachgewiesenen reduzierenden Gruppen erst durch das Alkali der kochenden Fehling'schen Lösung freigelegt wurden, ihre Gegenwart also lediglich durch Mängel der Kupferzahlbestimmung vorgetäuscht sei, eine Annahme, die nach Beobachtungen von Hess, Weltzien und Messmer[1] und Weltzien und Nakamura[2]) an der Schwalbe'schen Kupferzahlmethode nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen war. Wir versuchten nun durch wiederholte Einwirkung heisser Fehling'scher Lösung auf ein und dasselbe Material und Zwischenbestimmung des abgeschiedenen Cu_2O Anhaltspunkte dafür finden zu können, dass durch das Alkali der Fehling'schen Lösung ein Abbau unserer extrahierten Substanz stattfand. Wir gingen dabei so vor, dass nach dem Herauslösen des Cu_2O aus dem mit Fehlinglösung behandelten Material dieses gut ausgewaschen und nach dem Trocknen und Wiegen erneut einer Kupferzahlbesimmung zugeführt wurde.

Ausgangsmaterialien :

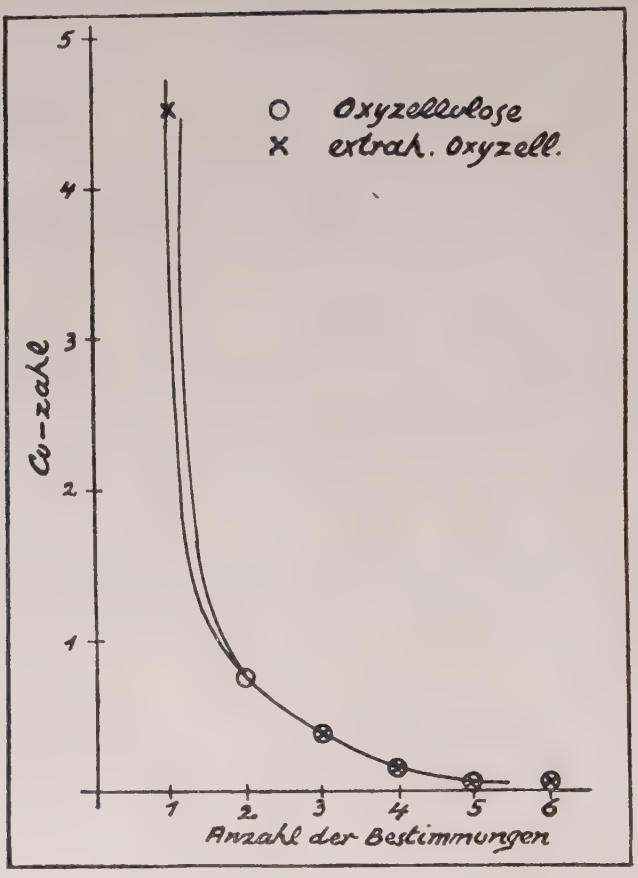
1. Hypochlorit-Oxyzellulose (Kupferzahl 11,34).
2. Dieselbe nach 12stündiger Extraktion (Kupferzahl 4,52).

		Material 1	Material 2
1.	Kupferzahl	11,34	4,52
2.	»	0,75	—
3.	»	0,39	0,39
4.	»	0,15	0,15
5.	»	0,065	0,055
6.	»	0,065	0,065

Eigentlich hätte eine einmalige Wiederholung der Bestimmung den Wert O ergeben müssen; anstatt dessen ist aus dem Kurvenbild zu ersehen, dass die Kupferzahlen langsam auf einen konstanten Endwert abklingen. Aus diesem Ergebnis lässt sich

[1]) Ann. 435, 51 (1923).
[2]) Ann. 440, 290 (1924).

zwar auf einen Abbau des Zellulosematerials während der Kupferzahlbestimmung schliessen, hingegen kann man nicht sagen, welchen Betrag diese Alkali-Nebenwirkung der Fehling'schen Lösung grössenordnungsweise bei der ersten Bestimmung der Kupferzahl



ausgemacht hat, sodass auch über das «wahre» Reduktionsvermögen der extrahierten Substanz wenig ausgesagt werden kann.

Der Säurecharakter.

Wir prüften weiterhin in dem extrahierten Material auf das Vorhandensein von Säuregruppen. Diese Probe auf Karboxylgruppen wurde nach der Methode von Schwalbe und Becker[1]) ausgeführt durch Titration mit n/100 Natronlauge. In

[1]) Ber. 54, 545 (1921).

50 cm³ dest. Wasser aufgeschlemmte Einwagen wurden auf 80° erhitzt, mit wenig Phenolphtalein versetzt und bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Da der Umschlagspunkt nicht scharf erkennbar ist, die Rotfärbung auch schnell wieder verschwindet, sehen wir die Titrationsergebnisse als mit etwa 15 % Fehler behaftet an, und sie erscheinen uns deshalb als unsicher:

1. Versuch.

Oxyzellulose, erhalten durch Oxydation von Baumwollinters mit Brom und Kalk (Kupferzahl 18,35)

Verbrauch an n/100 NtOH pro gr ca. **65 cm³**

2. Versuch.

Dieselbe Oxyzellulose, völlig extrahiert (Kupferzahl 9,56)

Verbrauch an n/100 NaOH pro gr ca. **25 cm³**

3. Versuch.

Reine Zellulose, in Form von gereinigten Baumwollinters.

Verbrauch an n/100 NaOH pro gr. ca. **5 cm³**

Trotz der unsicheren Einzelwerte zeigt das Versuchsergebnis eindeutig ein gegenüber reiner Zellulose erhöhtes Neutralisationsvermögen gegen Natronlauge und damit einen schwach sauren Charakter der extrahierten Oxyzellulose an.

Der Drehwert in Kupferoxydammoniak.

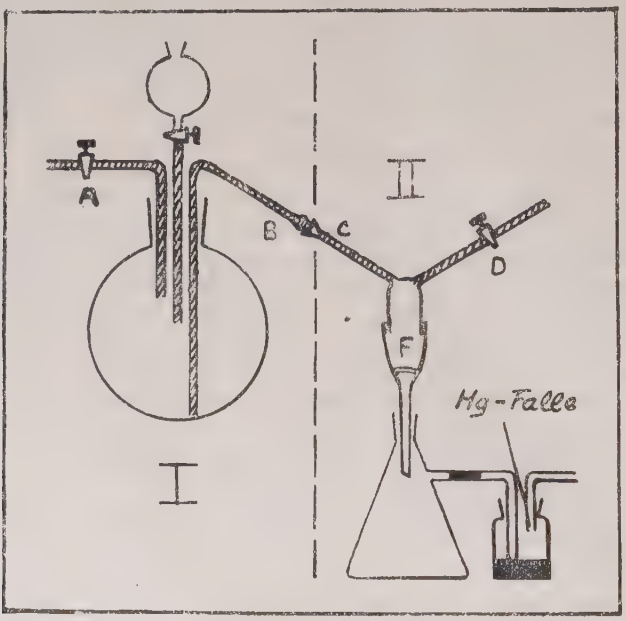
Nach Hess und Messmer[1]) und Hess, Messmer und Ljubitsch[2]) ist die Rotationsdispersion von Zellulose-Kupferoxydammoniaklösungen ein Kriterium für den Reinheitsgrad von Zellulosepräparaten; bei bestimmter Zellulose- und Kupfer-Konzentration der Lösung liefern Oxyzellulosen nach Hess und Katona[3]) niedrigere Drehwerte als reine Zellulose. Zur Kontrolle des chemischen Reinheitsgrades ist von Hess und Ljubitsch[4]) eine Lösung in Vorschlag gebracht worden, die in 1000 cm³ 4 mg Mole $C_6H_{10}O_5$, 10 mg Mole $Cu(OH)_2$, 1000 mg Mole NH_3 und 20 mg Mole NaOH enthält. Für diese Lösung beträgt der Drehwert für = 338,5 bei einer Rohrlänge von 5 cm und 18° = —3,45°.

Unsere für vorstehende Versuche ausschliesslich verwendete Hypochlorit-Oxyzellulose der Kupferzahl 11,34 ging ausserordentlich schwer in Lösung. Ein grosser Teil verblieb in nur angequollenem Zustand, sodass beim Filtrieren der Lösung baldiges Verstopfen des Filters auftrat. Wir entschlossen uns deshalb, von schonend gereinigten Baumwollinters auszugehen.[5]) 100 gr derselben wur-

[1]) Ann. 435, 7 (1923).
[2]) Ann. 444, 287 (1925).
[3]) Ann. 455, 214 (1927).
[4]) Ann. 466, 1 (1928).
[5]) Vergl. bei Hess, S. 228; Reinigung mit Harzseifenlösung und schwaches Bleichen mit Hypochloritlösung.

den nach v. Faber und Tollens[1]) oxydiert durch dreimaliges Schütteln mit je 30 gr Kalk, 20 gr Brom und 1,6 Liter Wasser (je 24 Stunden). Das überschüssige Brom wurde mit Ammoniak entfernt und das Material nach Zusatz von verdünnter Salzsäure eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Waschen, Entwässern mit Alkohol-Aether und Trocknen hatte diese Oxyzellulose eine Kupferzahl von 18,35; das völlig extrahierte Material besass noch die Kupferzahl 9,56.

Zur Darstellung der Kupferoxydammoniaklösungen bedienten wir uns einer Apparatur, die nach verschiedenen Abänderungen aus der Hess'schen Apparatur zur Filtration von Zellulose-lösungen hervorgegangen ist.[2]) Sie gestattet, vom Beginn des Lösungsprozesses an bis zum Ende der Filtration unter Wasserstoff zu arbeiten, ohne dass die fertige Lösung zur Filtration in ein besonderes Gefäss umgegossen werden muss:



Teil I der Apparatur dient zur Lösung der Zellulose, Teil II zur Filtration der Lösung. Zur Herstellung der Lösung wird folgendermassen verfahren: In dem 500 cm³ Rundkölbchen befindet sich nebst einigen Glaskugeln etwas mehr als die theoretische Menge an

[1]) Ber. 32, 2592 (1899).
[2]) Ann. 466, 1 (1928).

$Cu(OH_2$.[1]) Nachdem durch Einleiten von Wasserstoff bei B die Luft aus dem Kolben verdrängt ist, wird Ammoniak zugegeben, der Hahn bei A geschlossen und unter leichtem Wasserstoffüberdruck auf der Schüttelmaschine bis zur klaren Lösung geschüttelt. Hierauf wird nach kurzem Oeffnen von A der Kolben mittels des Schliffes bei B an Teil II der Apparatur angesetzt, aus dem man zuvor ebenfalls die Luft durch Wasserstoff verdrängt hat. Durch Einleiten von Wasserstoff bei A und zeitweiliges Oeffnen von D lässt sich die in dem Kolben befindliche Lösung leicht in das Filtergefäss F hinüberdrücken (Filterbelag: Glasfritte, Asbest und Glasperlen). Eine vorgelegte Saugflasche ist mit einer Quecksilberfalle nach Aussen abgeschlossen.

Es wurden nun Lösungen von drei Substanzen hergestellt und polarimetriert: Zellulose (gereinigte Baumwollinters) daraus hergestellte Oxyzellulose und dieselbe Oxyzellulose nach der Extraktion; von diesen drei Substanzen soll nur die Herstellung der Zellulose-Kupferoxydammoniaklösung detailliert beschrieben sein, von den Lösungen der Oxyzellulose und extrahierten Oxyzellulose geben wir nur den gefundenen Drehwert an.

Es sollen 100 cm^3 einer Lösung hergestellt werden, welche enthält an

$Cu(OH)_2$ 10 mg Mole . . . . . das sind 0,9759 gr
Zellulose 4 mg Mole . . . . . das sind 0,6483 gr
NH_3 1000 mg Mole
NaOH 20 mg Mole

Zur Lösung wird eine 17 %ige Ammoniaklösung verwendet, welche 0,2 normal an NaOH ist.

100 gr Glasperlen, 0,9 gr. Kupferhydroxyd und 0,8 gr gereinigte Zelluolse wurden unter Luftabschluss nach Zusatz von 25 cm^3 der Ammoniaklösung 24 Stunden geschüttelt, weitere 15 cm^3 Ammoniaklösung zugegeben und erneut 6 Stunden geschüttelt. Hierauf löste sich nach Zugabe von 50 cm^3 Ammoniaklösung die viskose Masse zu einer leicht getrübten Flüssigkeit. Nach Filtration der Lösung wurde in einem Messkölbchen auf 100 cm^3 mit Ammoniaklösung aufgefüllt und in der Lösung Zellulose- und Kupferkonzentration bestimmt.

Durch Ausfällen der Zellulose in einem aliquoten Teil der Lösung mit 10 %iger Schwefelsäure, Filtrieren, Waschen und Trocknen bestimmte sich die Zellulosekonzentration in 10 cm^3 der Lösung als Mittel von 3 Analysen zu 0,0737 gr. Zur Bestimmung der Kupferkonzentration wurden aliquote Teile der Lösung mit 20%iger Schwefelsäure gefällt, von der ausgefallenen Zellulose filtriert und Filtrat und Waschwasser elektrolysiert. Aus dem Mittelwert

[1]) Nach einer Vorschrift von Habermann hergestellt. Z. angew. 1906, 318. Vergl. Hess-Ljubitsch, Ann. 466, 13 (1928).

zweier Analysen errechnete sich ein Gehalt an $Cu(OH)_2$ von 0,0881 gr in 10 cm^3 der Lösung.

Die Lösung enthielt in 10 cm^3 an Zellulose 0,0737 gr, anstatt die gewünschte Menge von 0,0648; es mussten also, um auf diese Konzentration gebracht zu werden, 10 cm mit 1,37 cm^3 der Ammoniaklösung verdünnt werden (Mikrobürette). Durch die Verdünnung mit Ammoniak verringerte sich die gefundene Kupferkonzentration auf 0, 0775 gr $Cu(OH)_2$ in 10 cm^3. Um auf die gewünschte Konzentration von 0,0976 gr $Cu(OH)_2$ in 10 cm^3 zu kommen, waren auf 10 cm^3 der verdünnten Lösung 0,0201 gr $Cu(OH)_2$ zuzuwiegen, auf die oben erhaltenen 11,37 cm^3 0,0228 gr. Da unser Kupferhydroxydpräparat nur 98,8 %ig an Kupferhydroryd war, wogen wir entsprechend mehr, nämlich 0,0231 gr auf diese 11,37 cm^3 Flüssigkeit zu.

Zur polarimetrischen Untersuchung dieser Lösung mussten wir uns mit einem Halbschattenphotometer begnügen. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberpunktlichtlampe (120 V. 2—3 Amp.), als Lichtfilter wurde eine 0,75 %ige Kupferoxydammoniaklösung in einer Schichtdicke von 1 cm benützt.

Der Drehwert dieser Lösung in 5 cm-Rohr ergab sich aus dem Mittel von 25 Ablesungen zu

$$\alpha \begin{matrix} 18^\circ \\ 438{,}5 \end{matrix} = \mathbf{-\ 3{,}41^\circ},$$

der Drehwert der extrahierten Oxyzellulose wurde auf gleiche Weise ermittelt zu

$$\alpha \begin{matrix} 18^\circ \\ 438{,}5 \end{matrix} = \mathbf{-\ 3{,}17^\circ},$$

der Drehwert der oxydierten Zellulose zu

$$\alpha \begin{matrix} 18^\circ \\ 438{,}5 \end{matrix} = \mathbf{-\ 3{,}21^\circ}.$$

Der von Hess und Mitarbeitern angegebene Vergleichswert für reine Zellulose beträgt

$$\alpha \begin{matrix} 18^\circ \\ 38{,}5 \end{matrix} = \mathbf{-\ 3{,}45^\circ}.$$

Da die Ablesefehler bei dem zur Verfügung stehenden Polarimeter recht gross waren — sie schwankten etwa um $\pm$ 0,1° — möchten wir aus dem polarimetrischen Ergebnis nur so viel entnehmen, dass sowohl Oxyzellulose als auch extrahierte Oxyzellulose einen gegenüber dem Ausgangsmaterial niedrigeren Drehwert aufweisen. Der überraschend niedrige Drehwert der extrahierten Oxyzellulose kann durch Versuchsfehler oder Ablesefehler bei der polarimetrischen Bestimmung verursacht sein, sodass er nicht näher diskutiert sein soll.

Aus dem Ergebnis dieser Versuche wäre also hinsichtlich der Natur der extrahierten Oxyzellulose zu folgern, dass sie kein reines Zellulosematerial darstellt, demgemäss also noch oxydative Ab-

bauprodukte der ursprünglichen «Oxyzellulose» enthält, die sich durch Extraktion mit Wasserdampf-Wasser nicht entfernen lassen.

c) Die Untersuchung des Extrakts.

Vor einer Besprechung der Untersuchung des Extraktes interessiert zunächst das Mengenverhältnis zwischen Extrakt und extrahierter Substanz. Eine Probe von der fast ausschliesslich verwendeten Hypochlorit-Oxyzellulose der Kupferzahl 11,34, deren Gewicht 2,481 gr betrug, wog nach einer 1½stündigen Extraktion noch 2,337 gr. Die Gewichtsabnahme der Substanz betrug also 0,144 gr, das sind etwa 6% der ursprünglichen Einwage. Die Gewichtsabnahme bei längerer Extraktionsdauer zu messen ging nicht an, weil nach etwa 2 Stunden die Oxyzellulose anfing, geringe Mengen kolloidaler Substanz an den Extrakt abzugeben. Die Mengen abgegebener Substanz sind also ausserordentlich gering. Nach dem Einengen der schwach gelblich gefärbten Flüssigkeiten stellten sie dunkelbraune, zähe Sirupe von säuerlichem Geschmack dar. Beim Eindampfen zur Trockene hinterliessen sie hornartig zerreibliche Massen, die an der Luft rasch wieder Feuchtigkeit anzogen. Diese in wenig Wasser gelösten Sirupe liessen sich durch Kollodiumhäute dialysieren, reduzierten in der Wärme Fehling'sche Lösung und zeigten gegen Lackmus saure Reaktion.

Eingeengte Extrakte, die als solche sich selbst überlassen wurden, dunsteten langsam zu zähen Sirupen ein, zeigten jedoch nach einjährigem Stehen noch keinerlei Neigung zur Kristallisation. Beim Neutralisieren mit $BaCO_3$ resultierten leicht lösliche Bariumsalze; weder diese noch Calciumsalze konnten kristallisiert erhalten werden, ebenso versagten alle Versuche, mit Brucin, Cinchonidin, Cinchonin und anderen Basen definierte Produkte zu isolieren. Das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung liess das Vorhandensein von Aldehydgruppen vermuten, jedoch konnten weder mit Phenylhydrazin, p.Nitrophenylhydrazin, Semikarbacid, Thiosemikarbacid u. a. kristallisierte Verbindungen erhalten werden.

Ausserordentlich erschwerend wirkte bei der Untersuchung der Extrakte der Umstand, dass immer nur minimale Mengen extrahierter Substanz zur Verfügung standen. So konnte selbst durch Extraktion von 50 gr oxydierter Zellulose (Kupferzahl 11,34) nur etwa ½ gr fester Substanz erhalten werden. Nachdem zahlreiche Versuche zur Isolierung definierter Produkte ergebnislos verlaufen waren, entschlossen wir uns, zur Gewinnung einer grösseren Menge Ausgangsmaterial zur Extraktion grosser Mengen extrahierter Oxyzellulose zu schreiten.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Für diesen Zweck konstruierten wir uns ein geräumiges Extraktionsgefäss. Zwei grosse Porzellannutschen wurden mit

ihrer breiten Oeffnung auf einer Gummidichtung aufeinandergestülpt und mit Hilfe von Spiralfedern so aufeinandergepresst, dass ein grosser Hohlraum zur Aufnahme des Extraktionsgutes entstand. Ein Stück eines weiten übergestülpten Gummischlauchs dichtete nach aussen ab. Der einer Industrieleitung entnommene Dampf kühlte sich in einem vorgeschalteten Kondensgefäss auf 100—101° ab, passierte hierauf den Extraktionsraum und wurde, während die Extraktionsflüssigkeit in eine grosse Saugflasche abtropfte, mittels einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt.

Zur Darstellung der Oxyzellulose wurden 15 Meter (1580 gr) des eingangs beschriebenen Gewebes mit einer Hypochloritlösung von 17° Bé (wenig freies Alkali enthaltend) gepflatscht, eine Nacht in einer CO_2-Atmosphäre verhängt und hierauf 2 Stunden lang in kaltem fliessendem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde dieses Material in Scheiben vom Innendurchmesser der Nutschen geschnitten und diese damit aufgefüllt. Nach 10stündiger Extraktion von 1350 gr dieser Oxyzellulose (Kupferzahl 15,28) resultierte ein gelblich gefärbtes, extrahiertes Material von der Kupferzahl 8,31 und etwa 10 Liter einer hellbraun gefärbten Extraktionsflüssigkeit.

Die Vorverarbeitung.

Zur Vorreinigung wurde die gesamte Extraktionsflüssigkeit im Vakuum bei 60° auf 250 cm^3 eingeengt und danach durch einen Kollodiumsack gegen dest. Wasser dialysiert. In der Hülse verblieb nach achtmaligem Wechsel des Aussenwassers nur eine geringe Menge einer weissen flockigen Substanz, anscheinend kolloidal durchgelaufenes Zellulosematerial. Das zum Sirup eingeengte Dialysat war braun gefärbt, zeigte schwach karamelartigen Geruch und säuerlichen Geschmack. Durch Eindampfen eines aliquoten Teiles der Flüssigkeit und Wägung des Rückstandes ermittelten wir die Gesamtmenge fester Substanz zu etwa 15 gr. Nun wurde der verdünnte Sirup in der Wärme mit Bariumkarbonat versetzt, nach der Sättigung filtriert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Um möglicherweise vorhandene Kohlehydrate niedrigen Molekulargewichts zu entfernen, wurde die Substanz mehrmals mit 96 ½igem Alkohol ausgekocht, jedoch hinterliess der eingedampfte alkoholische Auszug nur Spuren einer dunkelbraunen Substanz, die nicht näher untersucht wurde.

Da in dem sauer reagierenden Ertrakt organische Säuren vorhanden sein mussten, suchten wir zunächst eine Trennung herbeizuführen zwischen ein- und zweibasischen Säuren über die Bleisalze. Absolut ist diese Trennung nicht, hingegen fällt nach van der Haar[1]) die d'Zuckersäure mit neutralem Bleiacetat aus, die d'Glukuronsäure erst mit basischem Bleiacetat.

[1]) v. der Haar, Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren. Berlin 1920, S. 21 und S. 300.

Die Fällung mit neutralem Bleiacetat.

Zunächst befreiten wir vom Barium durch Lösen der Bariumsalze in heissem Wasser und Fällen mit Schwefelsäure. Die genaue Menge liess sich durch Tüpfeln kleiner filtrierter Proben mit Schwefelsäure und Barytwasser ermitteln. Nach dem Filtrieren und Abkühlen wurde ein geringes Uebermass neutralen Bleiacetats zugegeben und nach 12stündigem Stehen filtriert. Die durch mehrmaliges Dekantieren mit kaltem Wasser gut gereinigte Fällung stellte eine amorphe, dunkelbraune Substanz dar. Sie wurde in wenig Wasser aufgeschlemmt, auf 80° erhitzt und durch einstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleit; nach längerem Stehen liess sich vom ausgefallenen Schwefelbrei filtrieren und im Vakuum vom Schwefelwasserstoff befreien. Es resultierte schliesslich nach dem Einengen eine geringe Menge eines dunkelbraunen Sirups, der sauer reagierte, in der Wärme Fehling'sche Lösung reduzierte, jedoch auch nach langem Stehen keinerlei Neigung zur Kristallisation zeigte. Alkohol fällte amorphe Substanzen, mit Aether liess sich nichts extrahieren. Kristallisierte Salze konnten weder mit Erdalkalien noch mit Schwermetallen oder Alkaloidbasen erhalten werden.

Da wir in dem Sirup d'Zuckersäure vermuteten, reinigten wir die Hälfte desselben zunächst durch mehrmaliges Kochen mit Tierkohle und versetzten hierauf mit einer konzentrierten Pottaschelösung, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelte; dann wurde mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert und die Flüssigkeit (etwa 20 cm^3) sich selbst überlassen. Anfänglich schied sich nichts ab, nach einigem Abdunsten jedoch und erneutem Stehen kristallisierte eine geringe Menge weisser Substanz aus; die Krstalle zeigten unter dem Mikroskop das charakteristische Bild des sauren d'zuckersauren Kaliums, insbesondere die typischen «Wetzsteinformen».[1]) Die Kristalle wurden auf Ton gepresst, der geringen Menge wegen ohne umzukristallisieren in wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und auf wenige cm^3 eingeengt. Danach wurden einige Tropfen verdünntes Ammoniak zugegeben und kalt mit wenig 1%iger Silbernitratlösung gefällt. Das ausgefallene zuckersaure Silber wurde durch eine kleine Nutsche filtriert, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 0,0574 gr.

Die Silberbestimmung lieferte 52,2 % Ag (0,0300 gr)
anstatt theoretisch 50,94 % Ag.

Da wir in dieser Fraktion noch höhere Kohlehydratsäuren vermuteten, versuchten wir einen andern Teil des Sirups mit ver-

[1]) Vergl. Abderhalden, Handb. biol. Arbeitsmethoden, Berlin 1922 «Kohlehydrate», Teil 1, S. 78.

dünnter Schwefelsäure zu hydrolysieren, ohne jedoch — wie bei den anderen Fraktionen — auf diese Weise zu definierten Produkten gelangen zu können.

Die Fällung mit basischem Bleiacetat.

Das Filtrat der Fällung mit neutralem Bleiacetat schied nach Versetzen mit einem geringen Ueberschuss an basischem Bleiacetat eine grosse Menge einer gelblichen amorphen Substanz aus, die nach dem Filtrieren und Waschen in gleicher Weise wie die Fällung mit neutralem Bleiacetat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Suspension vom Blei befreit wurde. Der nach dem Filtrieren und Einengen im Vakuum resultierende Sirup war hellbraun gefärbt, reagierte gegen Lackmus sauer und reduzierte schon in der Kälte Fehling'sche Lösung. Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Alkohol fielen amorphe, nicht krystallisierbare Substanzen aus. In Aether und anderen organischen Lösungsmitteln lösliche Bestandteile enthielt diese Fraktion nicht.

Zunächst prüften wir auf die Gegenwart von d'Glukuronsäure mittels der Naphtoresorzinreaktion nach Tollens[1]), Neuberg und Saneyoshi[2]): Ein kleiner Teil des Sirups wurde in 10 cm³ 19 %iger Salzsäure gelöst, mit 100 mg Naphtoresorzin versetzt, eine Minute lang zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen auf 50° mit 10 cm³ Benzol kräftig ausgeschüttelt. Die für d'Glukuronsäure typische Violettfärbung des Benzols trat nicht auf; es blieb farblos auch bei Wiederholung der Reaktion mit grösseren Mengen des Sirups. Wir prüften weiter auf die Gegenwart von d'Glukuronsäure mittels Thiosemikarbazid[3]), ferner durch Neutralisation der Säuregruppen mit Cinchonin[4]), Brucin und anderen Basen, jedoch ohne Erfolg; ebenso negativ verliefen Versuche mit Phenylhydrazin oder p.Nitrophenylhydrazin aldehydische Körper zu fassen, deren Gegenwart auf Grund des hohen Reduktionsvermögens des Sirups wahrscheinlich gemacht war.

Die Schwerlöslichkeit dieser Fraktion in Alkohol, ausserdem die Schwierigkeit, aus diesem Sirup kristallisierte Körper zu gewinnen, liess uns schliesslich das Vorhandensein höherer Kohlehydratsäuren vermuten. Wir versuchten nun, eine Hydrolyse dieser Körper herbeizuführen. Zu diesem Zweck wurden einige cm³ des Sirups mit 50 cm³ 5 %iger Schwefelsäure 2 Stunden am Rückfluss erhitzt, die Schwefelsäure durch Zusatz von Bariumcarbonat und Barytwasser entfernt, vom Bariumsulfat filtriert und schliesslich wieder auf geringes Volumen eingeengt. Dieses Hydrolysat

[1]) Ber. 41, 1788 (1908).
[2]) Biochem. Ztschr. 1911, 56; vergl. auch v. d. Haar, S. 300.
[3]) Neuberg, Ref. bei v. d. Haar, S. 22.
[4]) Neuberg, Ber. 33, 3322 (1900).

lieferte im Vorversuch eine kristallisierte Verbindung mit Phenylhydrazin. Das gesamte Hydrolysat wurde nun mit 0,5 gr Phenylhydrazinchlorhydrat, 0,75 gr Natriumtacetat und 10 cm³ Wasser versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach längerem Stehen schied sich eine reichliche Menge goldgelber, nadelförmiger Kristalle ab. Sie wurden filtriert, mit Aceton gewaschen und besassen nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser einen Schmelzpunkt von 204—206° (Zers.). Ein von uns auf gleiche Weise hergestelltes Osazon der d'Glukose besass nach analoger Behandlung den Schmelzpunkt 205—206° (Zers.)[1]). Der Mischschmelzpunkt beider Präparate betrug 205—206° (Zers.).

Stickstoffbestimmung: Gefunden N 15,51 %
für d'Glukosazon berechnet: N 15,64 %.

In einem andern Teil des auf gleiche Weise hydrolysierten Sirups versuchten wir den Anteil zu fassen, dem die Säureeigenschaften des polymeren Produktes zuzuschreiben sind. Es gelang dies nicht, weder durch Bildung anorganischer Salze oder solcher mit Alkaloiden, noch liess sich aus dem Hydrolysat mit organischen Lösungsmitteln etwas ausschütteln oder mit Wasserdampf etwas übertreiben. Trotzdem das Hydrolysat noch deutlich saure Reaktion aufwies, ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass bei der Hydrolyse ein Teil der Carboxylgruppen abgespalten worden ist.

Das Filtrat der Bleifällungen.

Nach Entfernung des überschüssigen Bleis mit Schwefelwasserstoff liess sich das Filtrat der Bleifällungen zu einem dicken hellbraun gefärbten Sirup einengen, der keine sauren Eigenschaften mehr besass, jedoch stark Fehling'sche Lösung reduzierte. Durch Trocknen und Wiegen eines aliquoten Teiles wurden etwa 10 gr fester Substanz errechnet; da die Gesamtmenge des Extraktes etwa 15 gr ausgemacht hat, stellt diese Fraktion die Hauptmenge des gesamten Extraktes dar. Eine kleine Probe des Sirups hinterliess nach dem Verbrennen auf dem Nickelspatel geringe Mengen anorganischer Verunreinigungen (wahrscheinlich aus der Oxyzellulose herrührend). Da sich diese Fraktion ebenfalls als in Alkohol unlöslich erwies, konnten diese Verunreinigungen durch mehrmaliges Umfällen aus 80 %igem Alkohol entfernt werden. Nach dieser Reinigung war die Substanz immer noch hellbraun gefärbt; sie besass einen faden, schwach süsslichen Geschmack.

[1]) Die Schmelzpunktangaben in der Literatur für d'Glukosazon schwanken zwischen 204 und 210°. Vergl. Zusammenstellung bei v. d. Haar, S. 213/214.

Die Substanz schied als solche nach mehr als halbjährigem Stehen noch keine Kristalle aus. Derivate mit Phenylhydrazin, p.Nitrophenylhydrazin, Semikarbazid, Thiosemikarbazid und anderen Aldehydreagenzien konnten nicht erhalten werden. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid liess sich das getrocknete Präparat leicht acetylieren. Das acetylierte Produkt erwies sich als leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, zeigte jedoch in keinem Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische Neigung zur Kristallisation. Von mehr Erfolg begleitet waren Hydrolysierversuche mit 5 %iger Schwefelsäure, analog, wie sie in der zuvor besprochenen Fraktion ausgeführt worden waren. Durch einstündiges Erhitzen von 2 gr trockener Substanz mit 25 cm^3 5 %iger Schwefelsäure liess sich nach Entfernung der Schwefelsäure mit Bariumkarbonat, Filtrieren und Einengen des Filtrates ein stark reduzierendes Produkt erhalten, das grosse Neigung zur Osazonbildung aufwies. Ein gr des im Vakuum zur Trockene gedampften Hydrolysates wurde nun mit 0,5 gr Phenylhydrazinchlorhydrat, 0,75 gr Natriumacetat und 10 cm^3 Wasser 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte war die Flüssigkeit zu einem Brei feiner, goldgelber Nädelchen erstarrt. Das Osazon besass nach Waschen mit Aceton und dreimaligem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol einen Schmelzpunkt von 204—206° (Zers.); ein Kontrollpräparat von d'Glukosazon schmolz bei 205—206° (Zers.). Der Mischschmelzprodukt beider betrug 204—206° (Zers.).

Stickstoffbestimmung:	Gefunden : 15,43 %
für d'Glukosazon berechnet:	15,64 %.

Es interessierte nun grundsätzlich die Frage, ob dieses hydrolysierbare Kohlehydrat ausschliesslich aus Glukoseeinheiten aufgebaut war oder ob es ausserdem noch oxydierte Gruppen von Nichtsäurecharakter enthielt. Der Unreinheit der Substanz wegen — ihre braune Farbe blieb auch nach mehrmaligem Kochen in einer wässrigen Lösung mit Tierkohle bestehen — konnten Elementaranalysen nicht ausgeführt werden. Da jedoch bei der Hydrolyse ausser dem Auftreten von Glukose keine Nebenprodukte beobachtet werden konnten, ferner die Ausbeuten an d'Glukosazon von der gleichen Grössenordnung waren wie die, wenn von d'Glukose ausgegangen wurde, erscheint uns der Schluss berechtigt, dass dieses Produkt der Zelluloseoxydation in der Hauptsache aus d'Glukoseeinheiten aufgebaut ist, somit also kein Oxydationsprodukt der Zellulose darstellt. Nimmt man in diesem Polymeren oder Polymerengemisch der Glukose die gleiche Kettenstruktur an, wie sie sehr wahrscheinlich in der ursprünglichen Zellulose vorhanden ist, so kann die Kettenlänge nicht sehr gross sein deswegen, weil die gesamte Fraktion durch eine Kollodiummembran dialysierbar ist. Molekulargewichtsbestimmungen durch Titration der endständigen

Aldehydgruppen mit Jod in alkalischer Lösung nach Willstätter und Schudel[1]), die in der Abänderung von Bergmann und Machemer[2]) ausgeführt wurden, liessen Werte zwischen 960 und 1025 errechnen, scheinen uns jedoch der Unreinheit der Substanz wegen in keiner Weise diskutabel zu sein.

Ergebnisse der Untersuchung des Extraktes.

Es ist bei der Besprechung der Literatur über die Vorstellungen eines oxydativen Zelluloseabbaus darauf hingewiesen worden, dass das Missverhältnis zwischen der zur Oxydation aufgewendeten Sauerstoffmenge und dem geringen Mehr an Sauerstoff, das die Oxyzellulose gegenüber der Zellulose der Elementaranalyse nach effektiv aufweist, mit Sicherheit annehmen lässt, dass dort, wo die Oxydation an einer Zellulosemolekel eingesetzt hat, die Reaktion vorzugsweise weiterläuft unter Bildung niedriger wasserlöslicher Spaltprodukte; diese gehen schon während der Oxydation in die Ablaugen, sodass die Hauptmengen der Oxydationsprodukte nicht mehr in der eigentlichen Oxyzellulose zu suchen sind. Weitgehende Unklarheit herrscht jedoch darüber, wie man sich den Beginn der Oxydation vorzustellen hat.

Das Auftreten eines Polymeren der Glukose (Fraktion 3) und eines teilweise oxydierten Abkömmlings desselben, der auch noch in der Hauptsache aus Glukoseresten aufgebaut ist (Fraktion 2) lässt uns nun als äusserst wahrscheinlich annehmen, das die Oxydation der Zellulose mit Hypochlorit eingeleitet wird durch eine hydrolytische Aufspaltung der hochpolymeren Zellulosemolekel. Nimmt man einen kettenförmigen Aufbau der Zellulosemolekel aus Glukoseresten an, so wäre diese Hydrolyse gleichbedeutend mit einer Sprengung von Acetalbindungen zwischen je zwei Glukoseresten unter Freilegung von Aldehydgruppen. Diese durch Hydrolyse gebildeten Kettenbruchstücke (Fraktion 3) werden nun weiter oxydiert unter teilweiser Veränderung endständiger Aldehydgruppen zu Carboxylgruppen (Frakton 2) und weiterer Aufspaltung zu kleineren Bruchstücken (Fraktion 1), die jedoch dann auf Grund ihrer Leichtlöslichkeit schon grösstenteils in die Oxydationslaugen abgeführt werden.

Wir halten es für sicher, dass das Auftreten von Hydrolyseprodukten der Zellulose ausschliesslich der Wirkung des Oxydationsmittels — in unserem Falle der unterchlorigen Säure — zuzuschreiben ist. Die Oxydation der Zellulose wurde, wie erwähnt, mit einer schwach alkalischen Natriumhypochloritlösung vorgenommen, welche in einer Kohlensäureatmosphäre zur Einwirkung

[1]) Ber. 51, 780 (1918).
[2]) Ber. 63, 316 (1930).

kam, sodass eine «Hydrozellulosebildung» in diesem Sinne nicht in Frage kam. Auf der anderen Seite konnten wir zeigen, dass bei der Extraktion keine hydrolytische Nebenwirkung des Wasserdampfes stattgefunden hat.

Wichtig erscheint die Tatsache, dass alle Reaktionen auf d'Glukuronsäure, welcher Substanz von Pringsheim[1]), Heuser[2]) u. a. eine wesentliche Rolle in den Oxyzellulosen zugeschrieben wird, negativ ausgefallen sind. Da nicht anzunehmen ist, dass die d'Glukuronsäure bei dem Extraktionsprozess selbst verändert worden ist, scheint die Nichtexistenz dieser Säure in Hypochlorit-Oxyzellulosen erwiesen zu sein.

Untersuchungen über den Nachweis oxydierter Zellulose

a) Ueber einen neuen qualitativen Oxyzellulose-Nachweis mittels Bleiacetat und Cochenille.

Die Beobachtung, dass aus Oxyzellulose extrahierte, carboxylgruppenführende Abbauprodukte in Wasser schwer lösliche Bleisalze zu geben vermögen, versuchten wir zu einem Nachweis für oxydierte Zellulose auszubauen. Da diese Abbauprodukte in der Oxyzellulose selbst adsorptiv festgehalten sind, genügt es, die Oxyzellulose mit Bleiacetat zu imprägnieren und das nach dem Auswaschen zurückgehaltene Blei mit einem empfindlichen Indikator nachzuweisen. Es erwies sich nun als ausserordentlich schwierig, eine Reaktion zu finden, die gnügend empfindlich ist, um die wenigen Milligramm Blei anzuzeigen, welche schwach oxydierte Zellulosen aus Bleiacetatlösungen aufzunehmen imstande sind; sie konnten beispielsweise durch Ueberführen in Bleichromat oder Bleijodid nicht mehr sichtbar gemacht werden.

In Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie[3]) findet sich eine Reaktion erwähnt, die Spuren von Blei in Wässern mit Cochenillelösung nachzuweisen imstande ist: Die rote Farbe des Cochenille schlägt bei Gegenwart von Spuren von Blei in Blau um. Erste Versuche, das von oxydierten Fasern fixierte Blei mit Hilfe von Cochenillelösungen sichtbar zu machen, scheiterten daran, dass die mit Blei imprägnierten Proben sich fleckig anfärbten und die rötlichen Färbungen selber beim Wässern wieder verschwanden. Es war sehr erstaunlich, als bei Färbeversuchen unter Verwendung von destilliertem Wasser anstatt Brunnenwasser die-

[1]) Cellchem. 1921, 57. Z. angew. 1922, 348.
[2]) Heuser, S. 134/135.
[3]) 1924 Band IV, «Blei», S. 840.

se Mängel verschwanden und gleichmässige Färbungen resultierten, die bei gebleiten Oxyzellulosen ein mehr oder weniger intensives Blauviolett aufwiesen, während ungeschädigte gebleite Zellulose nur sehr wenig angefärbt war. Anscheinend ist dieser blauviolette, sehr säure- und alkaliempfindliche Farbstoff als Bleicochenille-Lack aufzufassen. Den Grund für das Versagen der Versuche bei Verwendung von Brunnenwasser erkannten wir bald darin, dass das fixierte Blei von den Karbonaten und Bikarbonaten des harten Wassers herausgelöst wurde. So konnte bei 2 verschiedenen Wässern mit verschiedenem Härtegrad durch Einlegen von gebleiten Proben derselben Oxyzellulose festgestellt werden, dass das härtere Wasser mehr Blei abzulösen vermag.

Nach zahlreichen Serienversuchen, die das Studium der zum Imprägnieren günstigsten Bleiacetonkonzentration, der Art und Dauer des Auswaschens der imprägnierten Proben, ferner die Untersuchung der vorteilhaftesten Konzentration und Temperatur des Färbebades zum Inhalt hatten, wurde schliesslich folgendes Verfahren als günstigstes erkannt: Das auf die Gegenwart oxydierter Zellulose zu prüfende, genetzte Gut wird in eine 1%ige Bleiacetatlösung eingelegt und unter öfterem Umziehen eine halbe Stunde darin belassen. Danach wird mit fliessendem Wasser bis zum klaren Ablaufen des Waschwassers abgespült und in dest. Wasser eingelegt (auf 10 gr Ware etwa 1 Liter Wasser). Unter häufigem Umziehen belässt man 10 Minuten darin, wechselt das Wasser, wäscht wieder 10 Minuten und wiederholt dies so oft, bis im Ganzen ein viermaliger Wechsel des Waschwassers stattgefunden hat. Das etwas langwierige Verfahren, die imprägnierten Proben mit kaltem dest. Wasser auszuwaschen, kann auch wesentlich abgekürzt werden durch Anwendung heissen Wassers. Man verfährt dabei so, dass das abgespülte Gut zweimal in 80° heissem dest. Wasser je 5 Minuten gut umgezogen wird. Hernach werden die Proben in jedem Falle mit einer 0,05%igen, 50° warmen Aufschlämmung von Cochenille 5 Minuten lang ausgefärbt.

Das Studium dieser Reaktion an zahlreichen Oxyzellulosen zeigte eine mit dem Grade der Schädigung zunehmende Anfärbbarkeit derselben auf; die Intensitäten der Färbungen entsprachen jeweils ziemlich genau denen, die mit der Zinnchlorür-Goldreaktion von Haller[1]) erhalten wurden. Da die gegenüber reiner Zellulose erhöhte Bleiaufnahme oxydierter Zellulosematerialien den durch die Oxydation gebildeten sauren Abbauprodukten zugeschrieben werden muss — der Beweis hierfür soll noch angetreten werden — ist es klar, dass Hydrozellulose diese Reaktion nicht geben kann. In der Tat konnte bei keinem von zahlreichen, mit Mineral-

[1]) Melliands Textilber. 1931, 257.

säuren geschädigten Zellulosematerialien eine erhöhte Anfärbbarkeit gebleiter Proben mit Cochenille gefunden werden.

Die Eigenschaft der Zinnchlorür-Goldreaktion, durch alkalische Vorbehandlung im Gegensatz zu der Kupfer- und Permanganatzahl in ihrem positiven Ausfall nicht beeinträchtigt zu werden, bestätigte sich auch für die Blei-Cochenillenreaktion. An einer Reihe von Oxyzellulosen, die eine Stunde auf dem Wasserbade mit einer 5%igen Sodalösung behandelt worden waren, konnte eine Verminderung der Intensität weder der Zinn- noch der Bleireaktion festgestellt werden. Ein durch Hypochlorit geschädigtes Gewebe, das sich stark mit Zinn-Gold und Blei-Cochenille anfärben liess, zeigte sogar nach 8stündigem Kochen im Bäuchkessel (NaOH 2%ig!) gegenüber einer Zelluloseblindprobe noch deutlich positiven Ausfall beider Reaktionen, obwohl alle anderen Reaktionen auf Oxyzellulose versagten.

b) **Ausarbeitung der Reaktionen mit Zinnchlorür und Bleiacetat zu quantitativen Reaktionen.**

Der für Oxyzellulosen spezifische Charakter der Zinn- und Bleireaktion lässt sie aus der grossen Schar der Oxyzellulosereaktionen hervortreten; es ist dies der Grund für die Bedeutung, welche die Zinn-Goldreaktion als qualitativer Oxyzellulosenachweis in kurzer Zeit für die textile Praxis erreicht hat. Nun versuchten wir durch quantitative Ausarbeitung dieser Reaktionen Methoden zu schaffen, die der Praxis die Möglichkeit bieten, den Schädigungsgrad von Oxyzellulosen auch zahlenmässig zu verfolgen. Hinsichtlich der einfachen und schnellen Ausführbarkeit der Bestimmung erwies sich die Zinnmethode als wesentlich geeigneter, da das aufgenommene zweiwertige Zinn titrimetrisch bestimmt werden konnte.

Die quantitative Zinnbestimmung.

Um reproduzierbare Werte zu erhalten, befolgten wir ein für allemal folgende Vorschrift für das Imprägnieren und Auswaschen der Prüflinge:

Die gutgenetzten Proben werden in eine 1 %ige — infolge Hydrolyse milchig getrübte — Zinnchlorürlösung eingelegt und unter öfterem Umziehen eine halbe Stunde darin belassen. Nach Abspülen der Proben in Leitungswasser bis zum klaren Ablaufen wird wie im Falle der Bleiacetatprobe 50 Minuten unter viermaligem Wechsel des Waschwassers mit dest. Wasser gewaschen. (Auf 10 gr Ware je 1 Liter). Als Ausgangsmaterial für die folgenden Bestimmungen diente das zu Beginn der Arbeit beschriebene Gewebe, das auf dem üblichen Wege durch Pflatschen mit einer Natriumhypochloridlösung von 21 gr aktivem Chlor im Liter

(5° Bé) und mehrstündiges Verhängen an der Luft gleichmässig geschädigt worden war.

Es erwies sich hinsichtlich der schnellen Ausführbarkeit der Bestimmung als besonders zweckmässig, das aufgenommene zweiwertige Zinn auf jodometrischem Wege zu titrieren. Nach einigen Vorversuchen verfuhren wir schliesslich so, dass in einem Erlenmeyerkolben 100 cm³ 1%iger Salzsäure mit etwa 0,5 gr Natriumbikarbonat versetzt wurden. Nach Aufhören der Kohlensäureentwicklung konnten die gezinnten Proben in den Kolben hineingegeben und nach Zusatz von einigen Tropfen Stärkelösung ohne Gefahr einer Luftoxydation mit n/100 Jodlösung titriert werden. Trotz der Gegenwart der Zellulose blieb die Blaufärbung — wenn die Titration unter kräftigem Rühren vonstatten ging — genügend lange bestehen, um den Umschlag sofort erkennen zu lassen.

Es bestand nun die Gefahr, dass das auf der Faser festgehaltene Zinn, bevor es der Titration zugeführt würde, eine teilweise Oxydation durch den Luftsauerstoff erfuhr und somit die jodometrische Bestimmung zu niedrige Werte errechnen liess. Zunächst untersuchten wir allgemein den Einfluss des Luftsauerstoffs auf gezinnte Proben, indem wir sie verschieden lange Zeiten an der Luft liegen liessen:

Liegedauer nach dem Waschen	cm³ Jodlg./gr. t=0,0098
3 Min.	8,35
5 „	8,20
10 „	8,35
15 „	8,30
30 »	8,10
1 Stunde	7,65

Die Versuchsreihe zeigt, dass von der Faser aufgenommenes zweiwertiges Zinn sich an der Luft wohl langsam oxydiert, hingegen bei sofortiger Titration der ausgewaschenen Proben ein merklicher Einfluss des Luftsauerstoffs nicht zu befürchten ist. Die beste Kontrolle dieser Titrationsmethode ergab sich aus einer Parallelbestimmung der aufgenommenen Zinnmengen auf gravimetrischem Wege.[1])

Zu diesem Zweck wurden gewogene gezinnte Proben im Porzellantiegel vorsichtig verasch, die weisse Asche mit je einem gr eines Gemisches von 50 Teilen Schwefelblumen und 50 Teilen kalzinierter Soda innig durchmischt und in bedecktem Tiegel geschmolzen. Nach völligem Verbrennen des Schwefels wurde die Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugt, die Lösung filtriert und angesäuert und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach

[1]) Vergl. Treadwell, « Analytische Chemie », 11. Auflage, Band II, S. 190.

dem Filtrieren und Auswaschen des ausgefallenen SnS wurde verascht und das Zinn als SnO_2 zur Wägung gebracht. In den folgenden Tabellen sind die gravimetrisch und titrimetrisch ermittelten Werte einander gegenübergestellt.

Gravimetrisch.

gr Einwage luftfeucht	gr Asche	als SnO_2 bestimmt	mg SnO_2 pro gr Substanz	Mittel
4,592	0,0482	0,0284	6,2	**6,3**
4,689	0,0480	0,0305	6,5	

Titrimetrisch.

gr Einwage luftfeucht	cm^3 Jodlösung t=0.0098	cm^3 Jodlg./gr	
5,480	44,8	8,20	Im Mittel sind das
4,705	39,0	8,30	8,28 cm^3.
4,828	40,4	8,35	Auf mg SnO_2 umgerechnet = **6,1.**

Aus dem Ergebnis ist zu entnehmen, dass die Methode der jodometrischen Titration etwas zu niedrige Werte liefert. Berücksichtigt man jedoch, dass die Versuchsoxyzellulose als chemisch heterogenes Material geringe Unregelmässigkeiten im Schädigungsgrade aufweisen muss, ferner die stets milchig getrübten Zinnchlorürlösungen auch mechanisch Teilchen von zinniger Säure auf den zu bestimmenden Proben ablagern können und somit zu Ungenauigkeiten Anlass geben, so wird man sich mit der Genauigkeit der durch Titration ermittelten Werte begnügen.

Die etwas störende Trübung der Zinnchlorürlösungen, die besonders bei schon verwitterten Zinnchlorürpräparaten zu mitunter ausserordentlichen Schwankungen der Werte Anlass gibt, versuchten wir durch geringen Zusatz von Salzsäure zu beseitigen. Wie jedoch aus den nachstehenden Versuchen hervorgeht, ist eine Zunahme der Acidität der Zinnchlorürlösungen begleitet von einer Abnahme der aufgenommenen Zinnmengen:

Imprägnierlösungen:

Versuch 1. 200 cm^3 1%ige Zinnchlorürlösung (getrübt).
Versuch 2. 200 cm^3 1%ige Zinnchlorürlösung + 1 cm^3 25%iger Salzsäure (ganz schwach getrübt).
Versuch 3. 200 cm^3 1%ige Zinnchlorürlösung + 2 cm^3 25%iger Salzsäure (klar).

Versuch	Einwage gr luftfeucht	cm^3 Jodlösung t=0,0098	cm^3 Jodlg./gr
1	2,13	17,6	7,8
	2,13	17,9	7,9
2	1,99	9,8	4,6
	2,04	10,0	4,6
3	1,96	7,3	3,5
	1,98	7,3	3,4

Die quantitative Bleibestimmung.

Die von Oxyzelluloe aus 1%iger Bleiacetatlösung aufgenommene Menge Blei liess sich nach dem Auswaschen der imprägnierten Proben mit dest. Wasser am einfachsten auf elektrolytischem Wege ermitteln. Wir gingen dabei so vor, dass das eingewogene, imprägnierte und gewaschene Material (Gewebe) zunächst auf mechanischem Wege zerkleinert wurde. Die Proben wurden nun in einem Becherglas mit wenig heisser, 15% Salpetersäure übergossen, durchgeknetet und filtriert und dieser Prozess so oft mit wenig Salpetersäure wiederholt, bis auf 4—5 gr etwa 250 cm^3 zum Auswaschen verwendet waren. Aus diesem salpetersauren Filtrat liess sich durch 12stündiges Elektrolysieren mit einem Strom von 0,10 Amp. und 12 Volt das Blei leicht an einer Platinnetzanode niederschlagen und als Bleidioxyd zur Wägung bringen. Die mit dieser Methode erhaltenen Analysenwerte schwankten maximal um $\pm$ 1,5% bei ganz gleichmässig geschädigten Materialien.

c) Die chemische Natur der Reaktionen mit Zinnchlorür und Bleiactetat.

Da praktische Versuche an den verschiedensten chemisch geschädigten Materialien einwandfrei das Ergebnis gezeitigt haben, dass die Reaktionen mit Zinn-Gold und Blei-Cochenille nur mit oxydierten Zellulosen positiv ausfallen, wurden bereits an anderer Stelle hinsichtlich der Bleireaktionen der Annahme stattgegeben, es handle sich hier um eine direkte Salzbildung von zweiwertigem Blei mit den COOH-Gruppen der in Oxyzellulose enthaltenen sauren Abbauprodukte. Eine Nachprüfung mit einem Teil von aus Oxyzellulose extrahierter Substanz ergab nun, dass sich auch mit Zinnchlorür eine beträchtliche Menge von sauren Produkten aus wässriger Lösung ausfallen liess; die Tatsache, dass saure Abbauprodukte von Oxyzellulosen mit zweiwertigen Zinn- und Bleisalzen in Wasser schwerlösliche Verbindungen zu liefern vermögen, bestätigt also experimentell diese Annahme. Andere Beobachtungen, wie die, dass reine Zellulose ebenso wie Hydrozellulose einen bestimmten, für ein und dasselbe Material konstanten kleinen Betrag an Zinn und Blei aufzunehmen vermögen, lassen wiederum keinen Zweifel darüber, dass auch Adsorptionserscheinungen bei den Reaktionen nebenhergehen; vor allem steigt die Menge aufgenommenen Metalls sowohl bei Zellulose als auch bei Oxyzellulose mit zunehmender Metallkonzentration des Imprägnierbades.

Die Zinnchlorürreaktion.

Wir versuchten nun diese Vorgänge an Hand der Zinnreaktion einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Zunächst verfolgten wir quantitativ die Menge des aufgenommenen Zinns bei zu-

nehmender Konzentration des Zinnchlorürbades an einem Zellulose- und einem Oxyzellulosematerial.

Das Zellulosematerial bestand aus einem Satingewebe der Fadenstellung 21/28 aus ägyptischer Makkobaumwolle, war doppelt gebäucht und schwach gebleicht. Die Oxyzellulose wurde aus dieser Zellulose auf üblichem Wege durch Imprägnieren mit einer Hypochloritlösung hergestellt (21 gr aktives Chlor im Liter, 5° Bé). Sowohl die Oxyzellulose als auch die Zelluloseproben wurden vor ihrer weiteren Verarbeitung mit 1%iger warmer Salzsäurelösung behandelt, dann etwa 10 Mal mit dest. Wasser ausgekocht und getrocknet. Imprägniert und gewaschen wurde in stets gleicher, oben ausgeführter Weise; die Menge des aufgenommenen Zinns titrierten wir jodometrisch.

In den nachfolgenden Tabellen ist das Ergebnis dieser Versuche bei Variationen der Zinnchlorürkonzentrationen zwischen 0,1% und 5,0% für beide Materialien zusammengestellt. Gleichzeitig ist an Hand der Versuchsdaten die Abhängigkeit der Zinnaufnahme von der Imprägnierbadkonzentration als Kurvenbild ausgeführt.

Oxyzellulose.

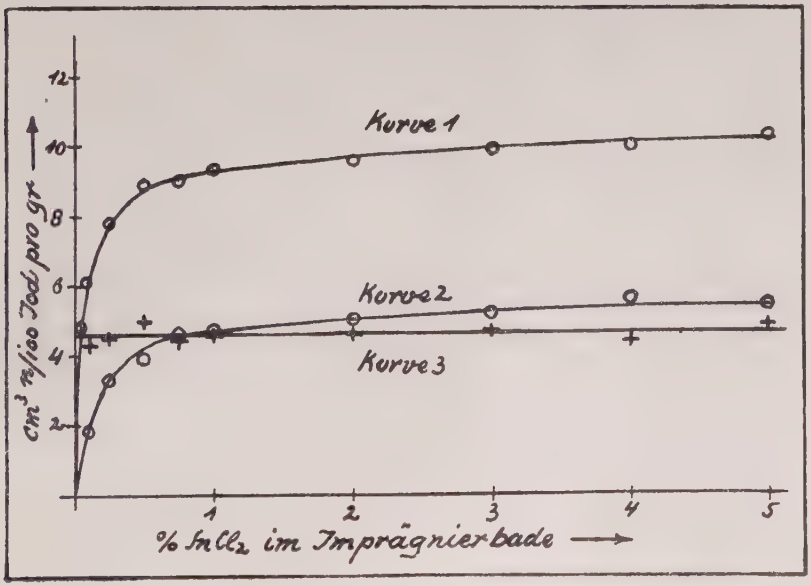
Konz. $SnCl_2$ in %	gr Einwage luftfeucht	Jodlösung ges.	Jodlösung pro gr	titer der Jodlösung	Mittel in cm^3 n/100 Jodlg.
0,05	3,427	18,4	5,37	0,0090	4,8
„	3,405	18,6	5,46	„	
0,10	3,233	22,2	6,87	„	6,1
„	3,347	22,2	6,63	„	
0,25	2,717	22,9	8,43	0,0094	7,8
„	2,522	20,7	8,20	„	
0,50	2,722	26,6	9,70	0,0090	8,9
„	2,807	28,1	10,0	„	
0,75	2,679	25,7	9,6	0,0094	9,0
1,0	2,145	23,2	10,8	0,0090	9,3
„	2,562	26,1	10,2	„	
„	2,580	26,0	10,1	„	
2,0	2,120	23,1	10,9	„	9,6
„	2,132	22,3	10,5	„	
„	2,780	29,3	10,5	„	
„	2,717	29,5	10,8	„	
3,0	2,103	22,9	10,9	„	9,9
„	3,036	32,0	10,5	0,0094	
4,0	2,702	28,2	10,4	„	10,0
„	2,754	29,8	10,8	„	
5,0	2,138	24,3	11,4	0,0090	10,3
„	2,168	25,2	11,6	„	

Zellulose.

0,10	2,517	4,8	1,9	0,0094	1,8
„	2,547	4,8	1,9	„	
0,25	2,380	9,8	4,1	„	3,3
„	2,428	6,5	2,8	„	
0,50	2,490	10,5	4,2	„	3,9
„	2,507	10,3	4,1	„	
0,75	2,505	11,7	4,7	„	4,6
„	2,471	12,0	4,9	„	
„	2,467	12,5	5,1	„	
1,0	2,362	11,7	5,0	„	4,7
„	2,404	11,9	5,0	„	
2,0	2,395	11,9	5,0	„	5,0
„	2,414	13,5	5,6	„	
3,0	2,519	13,9	5,5	„	5,2
„	2,538	13,9	5,5	„	
4,0	2,583	15,2	5,9	„	5,6
„	2,637	16,1	6,1	„	
5,0	2,154	12,4	5,8	„	5,4
„	2,132	12,0	5,6	„	

Die Darstellung der Abhängigkeit der Zinnaufnahme von der Konzentration des Zinnchlorürbades veranschaulicht den Prozess:

Ungeschädigte Zellulose (Kurve 2 auf nachfolgendem Bild) nimmt ungefähr halb soviel Zinn auf als unsere schwach geschä-



digte Oxyzellulose (Kurve 1). Der Verlauf der Zinnaufnahme ist nicht genau der einer Adsorption. Logarithmiert man die Werte auf der Abszisse und Ordinate, so erhält man Kurven, die sich im Falle der Zellulose eher einer Geraden nähern als bei der Oxyzellulose. Ein hauptsächliches Störungsmoment scheint darin zu liegen, dass die Zinnchlorürlösungen infolge Hydolyse gleichzeitig Suspensionen von zweiwertiger Zinnsäure darstellen mit feinsten und gröbsten Teilchen. Es ist durchaus möglich, dass bei der Mannigfaltigkeit der Dispersitätsgrade mehrere Adsorptionsprozesse überlagert sind. Was die an sich hohe Zinnaufnahme der Zellulose betrifft, so zeigte ein Vergleich der Zinnaufnahmen an verschiedenen Zellulosen, dass die Werte im allgemeinen geringer sind. Reine Zellulose nimmt in der Regel aus einer 1 %igen Lösung soviel Zinn auf, dass zur Titration 3,5 bis 4,5 cm^3 n/100 Jodlösung pro gr verbraucht werden; der hier beobachtete Wert liegt also über dem Durchschnitt. Einer vergleichenden Betrachtung der Kurven ist jedoch zu entnehmen, dass bei jeder Zinnchlorürkonzentration die Oxyzellulose einen bestimmten Betrag an Zinn mehr aufnimmt als Zellulose. Die Differenz der zur Titration von 1 gr Oxyzellulose resp. Zellulose benötigten cm^3 Jodlösung ergibt, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen, einen von der Konzentration der Imprägnierlösung unabhängigen, konstanten Betrag (Kurve 3 in der graphischen Darstellung) :

Konz $SnCl_2$	cm^3 n/100 Jodlösung Oxyzell.	Zell.	Differenz in cm n/100 Jodlsg.
0,1 %	6,1	1,8	4,3
0,25 %	7,8	3,3	4,5
0,50 %	8,9	3,9	5,0
0,75 %	9,0	4,6	4,4
1,0 %	9,3	4,7	4,6
2,0 %	9,6	5,0	4,6
3,0 %	9,9	5,2	4,7
4,0 %	10,0	5,6	4,4
5,0 %	10,3	5,4	4,9
		Im Mittel	4,6

Um nun zu prüfen, ob diese von der Konzentration der Zinnchlorürlösung unabhängige Mehraufnahme der Oxyzellulose an Zinn wirklich auf die Gegenwart von COOH-gruppen zurückzuführen ist, versuchten wir diese Säuregruppen quantitativ zu bestimmen. Die zu erwartenden ausserordentlich geringen Säuremengen verwiesen auf eine möglichst genau arbeitende Titrationsmethode ; die Methode von Schwalbe und Becker[1]), die mit n/100 NaOH und Phenolphtalein als Indikator arbeitet, schied des unscharfen Umschlagspunktes wegen von vorneherein aus.

[1]) Ber. 54, 545 (1921).

Nach Schmidt, Meinel und Zintl[1]) lassen sich Polyglukuronsäuren in pflanzlichen Skelettsubstanzen und auch Säuregruppen in Oxyzellulosen auf konduktometrischem Wege exakt titrieren, wobei das resultierende Titrationsbild charakteristisch ist für mittelstarke Säuren (Mineralsäuren) oder ganz schwache Säuren (Glukose). Bei Anwendung dieser Titrationsmethode auf unsere Oxyzellulose waren zunächst einige Schwierigkeiten zu überwinden, weil wir auf eine wesentlich vereinfachte Apparatur angewiesen waren.

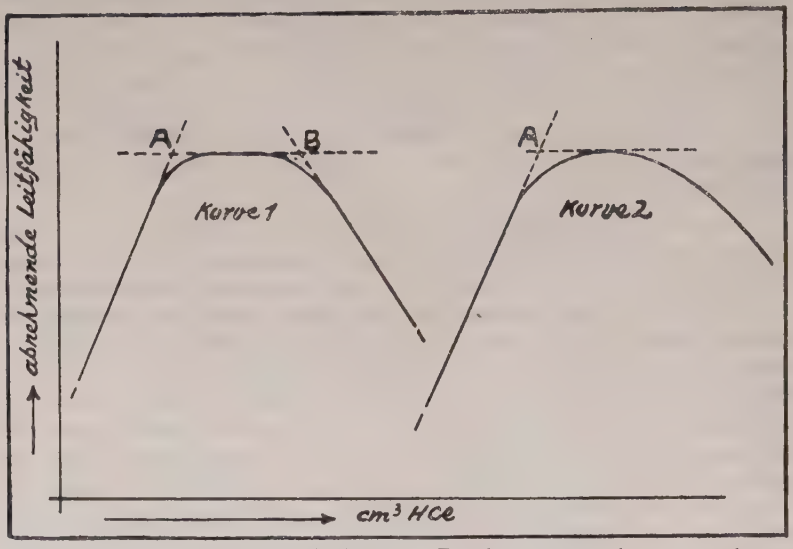
Da ein Leitfähigkeitsgefäss mit in der Glaswand eben eingeschmolzenen Platinblechen nicht zur Verfügung stand, arbeiteten wir mit einem gewöhnlichen, 200 ccm fassenden Phillipsbecher, in den die Elektroden nebst einem elektrisch betätigten Rühren eingeführt wurden. Als Elektroden benützten wir zwei in einem Abstand von 0,75 cm von einander fixierte Platinbleche von je 1½ cm^2 Oberfläche. Um zu verhindern, dass durch die Rührwirkung Zellulosefasern an die Oberfläche der Elektroden gepresst wurden, umgaben wir die Platinbleche mit einem Glaszylinder, der oben aus der Flüssigkeit herausragte und dessen untere Oeffnung etwa 1 cm vom Gefässboden entfernt war. Ausser einer geringen Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung bei der Titration waren durch diese Anordnung keine nachteiligen Wirkungen feststellbar. Die Anordnung der sonstigen Apparate war die zur konduktometrischen Titration übliche ; das Leitfähigkeitsminimum wurde nach der Wechselstrommethode mit dem Telefon eingestellt, als Messbrücke diente eine Walzenbrücke nach Kohlrausch.

Die als Gewebe vorliegende Oxyzellulose wurde zunächst mit einer Pinzette in Fäden zerzupft, diese mit der Schere zerkleinert und das so erhaltene lose Material luftfeucht eingewogen. Genau 1 gr dieser Oxyzellulose wurde nun mit 50 cm^3 destilliertem Wasser in dem Leitfähigkeitsgefäss aufgeschlämmt und unter Rühren und lebhaftem Einleiten eines gereinigten Stickstoffstromes mit genau 10 cm^3 eine ungefähr 1/75 normalen Natronlauge versetzt. Nach 20 Minuten lebhaftem Rühren titrierten wir mit einer 1/50 normalen Salzsäure unter Verwendung einer Bürette, die in 0,05 cm^3 unterteilt war, sodass sich 0,025 cm^3 noch gut ablesen liessen. Während der ganzen Dauer der Titration war das Gefäss lose verschlossen, während ein mässiger Stickstoffstrom durchströmte.

Die minimalen Mengen Säure in oxydierter Zellulose machten eine geringe Konzentration der Titrationsflüssigkeit notwendig ; das brachte den Nachteil mit sich, dass die Kurvenbilder des Ti-

[1]) Ber. 60, 503 (1927).

trationsverlaufs ausserordentlich verwischt wurden. Nachfolgende Kurvenzeichnung verdeutlicht das Gesagte.



Auf der Abszisse sind die zur Rücktitration der vorgelegten NaOH verbrauchten cm³ HCl aufgetragen, auf der Ordinate ein auf der Messbrücke abgegriffenes Teilstück des Messdrahtes. Während in Kurve 1, dem Idealbild einer Leitfähigkeitstitration bei Gegenwart mittelstarker Säuren, das Teilstück A—B das Mass in cm³ HCl für die Menge der mittelstarken Säuren darstellt, sind in dem Typus der von uns erhaltenen Kurven (2) die Wendepunkte stark verdeckt. Bei B ist dies in dem Masse der Fall, dass durch Extrapolation kein sicherer Punkt mehr erhalten werden kann. Wir mussten uns deshalb damit begnügen, durch Extrapolieren den Punkt A zu gewinnen und dessen Verschiebung auf der Abszisse gegenüber einem durch Blindtitration erhaltenen Punkt als Mass in cm³ HCl für die Menge der in unserer Oxyzellulose vorhandenen Säure zu werten.

Durch Vorlegen von Natronlauge allein, Zellulose-Natronlauge und Oxyzellulose-Natronlauge und Titration mit n/50 Salzsäure wurden nun folgende Titrationsergebnisse erhalten:

A) 10 cm³ NaOH (ungef. n/75) allein
1. Punkt A im Kurvenbild bei 6,15 cm³ n/50 HCl
2. „ „ 6,20 „ „
Im Mittel 6,175 cm³ n/50 HCl

B) 10 cm³ derselben NaOH; 1,000 gr Zellulose
1. Punkt A im Kurvenbild bei 6,20 cm³ n/50 HCl
2. „ „ 6,15 „ „
Im Mittel 6,175 cm³ n/50 HCl

C) 10 cm^3 derselben NaOH; 1,000 gr Oxyzellulose
1. Punkt A im Kurvenbild bei 3,95 cm^3 n/50 HCl
2. „ „ 4,10 „ „
Im Mittel 4,025 cm^3 n/50 HCl

Aus der Differenz der zur Titration von Zellulose (bezw. NaOH allein) und Oxyzellulose aufgewendeten Menge Salzsäure errechnet sich die Verschiebung des Punktes A zu 6,175—4,025 cm^3 = 2,15 cm^3 n/50 HCl. Damit entspricht die im Gramm unserer Oxyzellulose vorhandene Menge organische Säure 4,3 cm^3 einer n/100 Salzsäure.

Wir erinnern uns, dass das Mehr an zweiwertigem Zinn, das 1 gr dieser Oxyzellulose gegenüber Zellulose aus Zinnchlorürlösungen aufzunehmen vermochte, titrimetrisch mit 4,6 cm^3 n/100 Jodlösung gemessen wurde. Macht man für diese Mehraufnahme Salzbildung von zweiwertigem Zinn mit COOH-gruppen der Oxyzellulose verantwortlich, so ist es klar, dass 1 gr dieser Oxyzellulose soviel Säure enthalten müsste, als 4,6 cm^3 n/100 Salzsäurelösung entspricht. Tatsächlich wurden durch Titration 4,3 cm^3 ermittelt. Der Fehler erscheint uns im Hinblick auf die geringen in Frage stehenden Säuremengen und die relativ zahlreichen Fehlerquellen unserer Titrationsmethode nicht zu gross.

Es ist also durch diesen Befund bewiesen, dass die Oxyzellulosereaktion mit Zinnchlorür eine Reaktion auf COOH-gruppen und somit eine typische Reaktion auf oxydierte Zellulose darstellt. Um jedoch aus einer positiven Zinnaufnahme auf das Vorhandensein von oxydierter Zellulose schliessen zu können, ist es Voraussetzung, dass mit ungeschädigtem Zellulosematerial ein Vergleichsversuch angestellt und nur die Differenz der Zinnaufnahmen als massgeblich betrachtet wird.

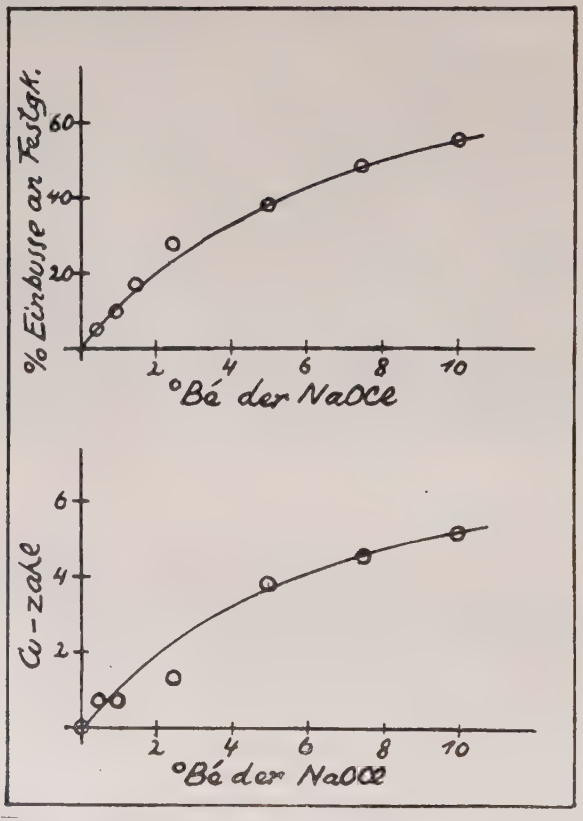
Die Bleiacetatreaktion.

Als weiteren Beweis für die Salzbildung des Zinns mit Carboxylgruppen der Oxyzellulose und als Bestätigung dafür, dass die Reaktion mit Bleiacetat auf gleiche Weise verläuft, konnten wir an einer Reihe von Oxyzellulosen Aequivalenzverhältnis zwischen den aufgenommenen Zinn- und Bleimengen feststellen. Als Ausgangsmaterial diente das zu Beginn der Arbeit beschriebene Gewebe, das auf übliche Weise geschädigt wurde : Gleich grosse Stücke wurden mit Hypochloritlösungen von steigendem Gehalt an aktivem Chlor imprägniert, auf einem hydraulischem Foulard stark und gleichmässig abgequetscht, 4 Stunden verhängt, gewaschen, mit 2 %iger Salzsäure abgesäuert, wieder gewaschen und endlich getrocknet. Auf diese Weise erhielten wir 7 Oxyzel-

lulosen, deren Kupferzahl und Reissfestigkeit[1]) folgendermassen vom Oxydationsgrade abhingen:

Konz. der NaOCl in °Bé	Cu-zahl	Bruchlast in kg[2]) Schuss	Kette	Mittl. Einbusse an Festigkeit
0,5	0,73	40,5	46,4	5 %
1,0	0,73	39,2	43,2	10 %
1,5	—	36,4	40,0	17 %
2,5	1,29	30,6	35,6	28 %
5,0	3,75	26,2	31,2	38 %
7,5	4,53	22,5	25,0	48 %
10,0	5,15	18,9	22,8	55 %
Ausgangsmaterial	0,03	42,8	49,3	0 %

Beiliegendes Kurvenbild verdeutlicht die Abnahme der mechanischen Reissfestigkeit und die Zunahme der Kupferzahl mit fortschreitender Oxydation.



[1]) Bruchlast eines 5 cm breiten Gewebestreifens in kg bei 5 cm. Einspannlänge. Schopper'scher Zerreissapparat.

[2]) Mittel aus je 10 Reissversuchen.

Diese Oxyzellulosen wurden nun mit Zinnchlorür und Bleiacetat imprägniert und die Menge des aufgenommenen Metalls quantitativ bestimmt. Die folgenden Werte stellen jeweils das Mittel zweier Analysen dar (Tabelle 1); die bei der Zinntitration ermittelten cm^3 n/100 Jodlösung pro gr sind in einer gesonderten Rubrik auf SnO_2 umgerechnet. In Tabelle *2* sind von den gefundenen SnO_2- und PbO_2-Werten der Oxyzellulosen diejenigen SnO_2- und PbO_2-Werte subtrahiert, die durch 1 gr reine Zellulose (Ausgangsmaterial) aufgenommen wurden; gleichzeitig sind die Zinn-Mehraufnahmen der Oxyzellulosen gegenüber Zellulose auf äquivalente Mengen PbO_2 umgerechnet und den wirklich gefundenen Bleimengen gegenübergestellt.

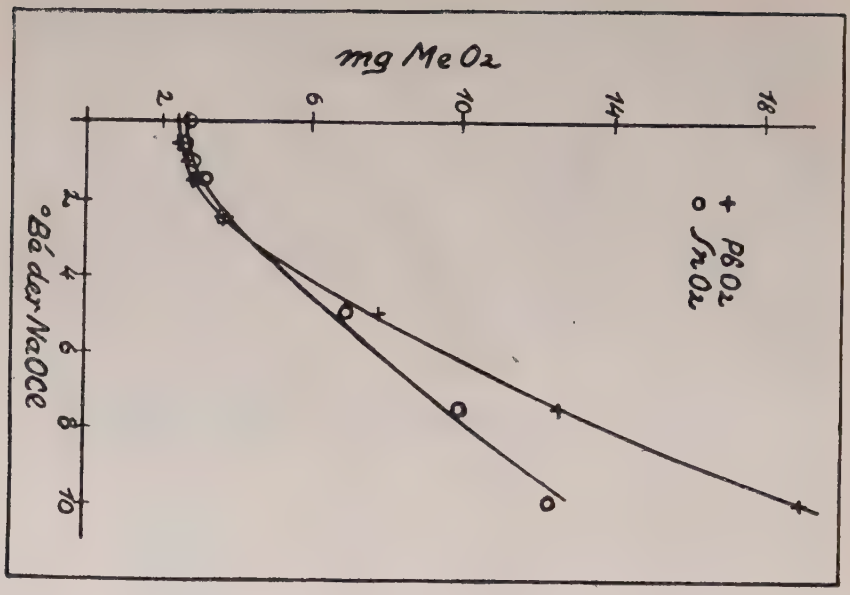
Tabelle 1.

NaOCl—O. zell °Bé	Zinnbestimmung cm^3n/100 Jod	mg SnO_2	Bleibestimmung mg PbO_2 durch Elektrl.
0.5	3,5	2,6	2,5
1,0	3,7	2,8	2,6
1,5	4,0	3,1	2,8
2,5	4,8	3,6	3,6
5,0	9,0	6,9	7,8
7,5	13,1	9,9	12,6
10,0	16,3	12,3	19,0
Ausgangsmaterial	3,6	2,7	2,4

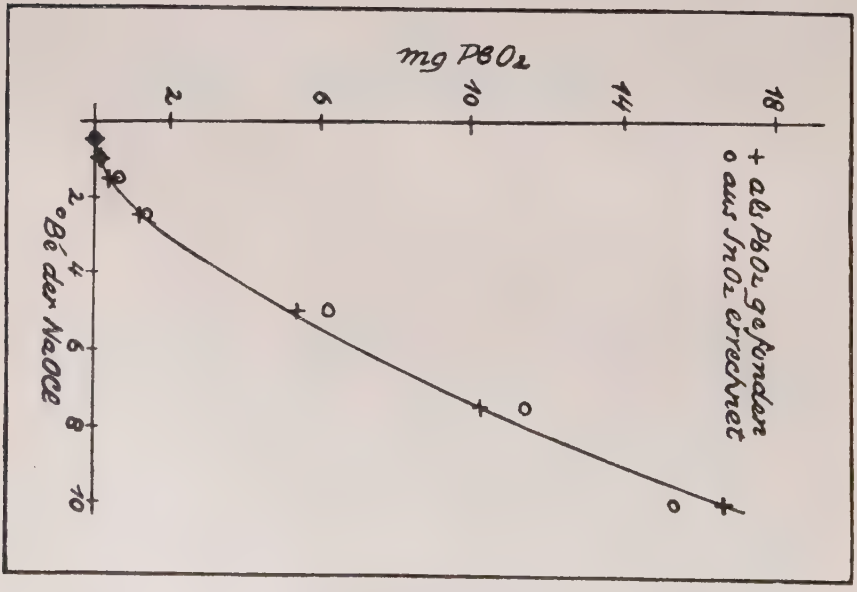
Tabelle 2.

NaOCl—O. zell. °Bé	gef. mg SnO_2/gr Mehraufnahme	auf PbO_2/gr umgerechnet	gef. mg PbO_2/gr Mehraufnahme
0,5	0,0	0,0	0,1
1,0	0,1	0,1	0,2
1,5	0,4	0,6	0,4
2,5	0,9	1,4	1,2
5,0	4,2	6,2	5,4
7,5	7,2	11,4	10,2
10,0	9,6	15,3	16,6

Trägt man die SnO_2- und PbO_2-Werte, so wie sie durch quantitative Bestimmung ermittelt wurden, in Abhängigkeit vom Oxydationsgrade in ein Koordinatennetz ein (Kurve 1 zu Tabelle 1), so erkennt man die mit steigendem Oxydationsgrade kontinuierliche Zunahme der Werte. Verfährt man auf gleiche Weise mit den «Mehraufnahmen» an Blei (als PbO_2 ausgedrückt), so zeigt es sich, dass die resultierende Kurve identisch ist mit derjenigen, die durch graphische Darstellung der auf PbO_2 umgerechneten Zinn-«Mehraufnahmen» erhalten wird (Kurve *2* zu Tabelle *2*). Als Ergebnis kann also zusammengefasst werden: Zinn und Blei werden von Oxyzellulosen aus Zinnchlorür- und Bleiacetatlösungen in äqui-



Kurve 1 zu Tabelle 1



Kurve 2 zu Tabelle 2

valenten Mengen aufgenommen. Da das Zinn wiederum von Oxyzellulosen in einer Menge aufgenommen wird, welche den in ihnen enthaltenen Säuren äquivalent ist, lässt sich aus diesem Befund noch weiterhin folgern, dass auch das vermehrte Bleiaufnahmevermögen von Oxyzellulosen den in Oxyzellulose enthaltenen Carboxylgruppen zugeschrieben werden muss.

3. Über die Frage der Oxyzellulose-Bildung beim Anilinschwarzprozess.

Der technisch wichtige Anilinschwarzprozess, der auf der Faser mit Anilinsalz, einem Oxydationsmittel und einem Sauerstoffüberträger ein ausserordentlich echtes Schwarz erzeugt, führt gleichzeitig zu einer merklichen Faserschädigung, die sich in einer Abnahme der mechanschen Festigkeit des Materials äussert. Wenn es auch gewiss ist, dass diese Festigkeitseinbusse in wesentlichem Masse auf Hydrozellulosebildung durch die Wirkung während des Prozesses abgespaltener Säure zurückzuführen ist, so wird doch im allgemeinen der Annahme stattgegeben, dass auch durch den Oxydationsprozess die Faser in Mitleidenschaft gezogen wird unter Bildung einer gewissen Menge Oxyzellulose. Während nun das Studium der Hydrozellulosebildung von mehreren Forschern in Angriff genommen worden ist, ist bis heute eine Nachprüfung der Frage der Oxyzellulosebildung nicht erfolgt, wahrscheinlich, weil eine Reaktion nicht zur Verfügung stand, welche Oxyzellulose und Hydrozellulose eindeutig zu unterscheiden erlaubte.

Um uns über die Grössenordnung einer eventuellen Oxyzellulosebildung beim Anilinschwarzprozess zu orientieren, bedienten wir uns zunächst einer indirekten Methode. Eine Reihe von Anilinschwarzen wurde als solche hergestellt; gleichzeitig wurden jedoch Paralellversuche ausgeführt, in denen das Oxydationsmittel ($NaClO_3$) im Anilinschwarz-Farbbad durch NaCl ersetzt war. Durch Bestimmung der Abnahme an mechanischer Festigkeit bei den anilinschwarzgefärbten Proben und den entsprechenden Blindversuchen hofften wir darüber Aufschluss zu bekommen, in welchem Masse lediglich hydrolytische, durch Dissoziation und Hydrolyse der Anilinsalze hervorgerufene Einflüsse für diese Festigkeitseinbussen verantwortlich zu machen sind.

Als Ausgangsmaterial diente das zu Beginn der Arbeit beschriebene Gewebe. Je 2 Meter davon wurden mit den nachfolgend aufgeführten Flotten imprägniert, auf einem hydraulischen Foulard stark abgequetscht und hierauf getrocknet. Mit Ausnahme

des zuletzt aufgeführten Schwarz stellen alle Farbbänder abgeänderte Prud'homme-Schwarze dar. Diese wurden in der Weise getrocknet, dass man sie 15 Minuten in eine Trockenkammer von 45° einhängte. Danach wurden sie 2 Minuten lang gedämpft und zwar so, dass die Proben zwischen zwei technische Anilinschwarzpartien eingenäht den Mather-Platt passierten; auf diese Weise war für einen mit Anilindämpfen gesättigten Dampfkasten Sorge getragen. Danach wurden die Proben in einem 70° warmen Bade, das 3,5 gr Natriumchromat und 3,5 gr Soda im Liter gelöst enthielt, 5 Minuten nachbehandelt. Das zuletzt aufgeführte Schwarz stellt ein Oxydationsschwarz dar. Die mit dieser Flotte imprägnierte Probe wurde langsam durch Passieren eines Oxydationskastens bei 50—70° getrocknet und voroxydiert. Danach chromierte man diese Probe nach durch kaltes, 10 Minuten langes Passieren in einer Lösung, die 10 gr. Natriumchromat und 2 cm³ konz. Schwefelsäure im Liter gelöst enthielt, seifte sie schwach bei 40° nach und trocknete sie nach dem Waschen. Bei allen Versuchen wurden die Blindproben (Versuche ohne Oxydationsmittel) in genau gleicher Weise behandelt.

Die Anilinschwarzrezepte 1 und 7 entsprechen in ihrer relativen Zusammensetzung fabriküblichen Rezepten; die Konzentration sämtlicher Komponenten ist um etwa 20% höher gehalten. Die andern Rezepte sind aus diesen durch Variation der Komponenten gewonnen.

Versuch 1. Anilinschwarz mit Ferrocyankalium.

Gelbes Blutlaugensalz	240 gr.
Natriumchlorat	127 „
Tragant 1 : 10	144 „
Salzsaures Anilin	312 „

Mit Wasser auf 3 Liter gestellt

Versuch 1a. Wie oben, jedoch mit 127 gr Natriumchlorid anstatt Natriumchlorat.

Versuch 2. Anilinschwarz mit Ferricyankalium.

Rotes Blutlaugensalz	240 gr
Natriumchlorat	127 „
Tragant 1 : 10	144 „
Salzsaures Anilin	312 „
	3 Liter

Versuch 2a. Wie oben, jedoch mit 127 gr Natriumchlorid anstatt Natriumchlorat.

Versuch 3. Anilinschwarz mit Ferrocyankalium und «Kollamin».[1])

Schwarzrezept wie Versuch 1, jedoch mit Zusatz von 108 gr «Kollamin».

[1]) Technisches Präparat der Firma Felix Sager in Mannheim zur Herabsetzung der Festigkeitseinbusse während des Prozesses.

Versuch 3a. Wie oben, jedoch mit 127 gr Natriumchlorid anstatt Natriumchlorat.

Versuch 4. Schwarzrezept wie Versuch 1, jedoch mit Zusatz von 108 gr einer Lösung, die an p.Phenylendiamin 10 %ig und an Rhodanammonium 50 %ig ist.

Versuch 4a. Wie oben, jedoch mit 127 gr Natriumchlorid anstatt Natriumchlorat.

Versuch 5. Schwarzrezept wie Versuch 1, jedoch mit Zusatz von 108 gr einer 10 %igen p.Phenylendiaminlösung.

Versuch 5a. Wie oben, jedoch mit 127 gr Natriumchlorid anstatt Natriumchlorat.

Versuch 6. Schwarzrezept wie Versuch 1, jedoch mit Zusatz von 108 gr einer 50 %igen Rhodanammoniumlösung.

Versuch 6a. Wie oben, jedoch mit 127 gr Natriumchlorid anstatt Natriumchlorat.

Versuch 7. Oxydationsschwarz mit Kupfersulfat.

Salzsaures Anilin	200 gr
Natriumchlorat	50,7 „
Kupfersulfat	30 „
Weizenstärke	10,5 „
Essigsaure Tonerde 12 %ig	37,5 „

Mit Wasser auf 1,5 Liter gestellt.

Versuch 7a. Wie oben, jedoch mit 50,7 gr Natriumchlorid anstatt Natriumchlorat.

Versuch 8. Blindversuch mit Anilinsalz allein.

Salzsaures Anilin	312 gr
Tragant 1 : 10	144 „

Mit Wasser auf 3 Liter gestellt.

Mit diesen Farbbädern nach der beschriebenen Methode ausgeführte Färbungen bezw. Blindproben wurden nun einer Prüfung der mechanischen Reissfestigkeit unterzogen. Die Reissversuche wurden ausgeführt mittels eines Schopper'schen Zerreissapparates an Gewebestreifen von 5 cm Breite bei 5 cm Einspannlänge. Die in nachfolgender Tabelle aufgeführten Zahlen drücken die Bruchlast in kg aus und bilden jeweils das Mittel aus 10 Reissversuchen.

	Reissfestigkeit Schuss	Reissfestigkeit Kette	Einbusse an Festigkts. Festgk.-Einbusse in % Schuss	Kette	Mittelwert
Ausgangsmaterial	42,8	49,3			
Versuch 1. Ferrocyanschwarz	30,8	36,2	28	26	27
Versuch 1a	36,2	43,7	15	11	13
Versuch 2. Ferricyanschwarz	32,2	39,2	25	21	23
Versuch 2a	37,8	43,4	12	12	12

	Reissfestigkeit		Einbusse an Festigkts.		
	Schuss	Kette	Festgk.-Einbusse in %		
			Schuss	Kette	Mittelwert
Versuch 3. Ferrocyanschwarz mit Kollamin	32,9	42,5	23	14	18
Versuch 3a	35,5	42,9	17	13	15
Versuch 4. Ferrocyanschw. mit NH_4SCN und p.Phenylendiamin	35,4	38,6	17	21	19
Versuch 4a	37,9	40,8	11	17	14
Versuch 5. Ferrocyanschwarz mit p.Phenyldiamin	31,1	35,4	28	28	28
Versuch 5a	36,7	41,4	14	16	15
Versuch 6. Ferrocyanschwarz mit NH_4SCN	35,5	39,7	17	19	18
Versuch 6a	37,3	40,5	12	18	15
Versuch 7. Kupferoxydationsschwarz	31,5	32,9	26	34	30
Versuch 7a	36,1	42,7	16	13	15
Versuch 8. Anilinsalz allein	28,5	35,7	33	28	30

Die Ergebnisse der Festigkeitsbestimmungen von Versuch 1 und 2 zeigen, dass bei Gegenwart von Ferricyankalium im Färbebad die Faserschwächung eine prozentual geringere ist, als wenn Ferrocyankalium zur Anwendung kommt. Bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels beträgt in beiden Fällen (Versuch 1a und 2a) die Abnahme der Reissfestigkeit etwa 50 % von derjenigen, die bei Anwesenheit von Natriumchlorat beobachtet wird. Bemerkenswert ist die ausserordentlich hohe Festigkeitseinbusse der allein mit Anilinsalz imprägnierten Ware (Versuch 8), ein Effekt, der sich nur durch die Wirkung der beim Trocknen und Dämpfen abgespaltenen Salzsäure erklären lässt. Die Ergebnisse der Blindversuche 1a und 2a, welche sich von Versuch 8 nur durch die Gegenwart von cyanwasserstoffsauren Salzen im Färbebad unterscheiden, deuten darauf hin, das hier das Anilin in Form seiner cyanwasserstoffsauren Salze vorlag, der wesentlich geringere Schädigungsgrad also durch die geringere schädliche Wirkung dieser hydrolytisch abgespaltenen schwächeren Säure bedingt ist.

Aus dem Ergebnis der Versuche 1 und 2 und ihren Blindversuchen ist nun keineswegs zu folgern, dass die gegenüber den Blindversuchen beobachtete grössere Faserschädigung bei Gegenwart von Chlorat auf eine oxydierende Nebenwirkung desselben, also auf Oxyzellulosebildung zurückzuführen sei. Wenn wir uns vorstellen, dass bei den Blindversuchen die Wirkung der durch Hydrolyse und Dissotiation bei erhöhter Temperatur abgespaltenen Säure für die Festigkeitseinbusse verantwortlich zu machen ist,

so lässt sich dieser Vorgang der Säurebildung schematisch durch die Gleichung darstellen:

$$C_6H_5NH_2.HR \longrightarrow C_6H_5NH_2 + HR$$

Diese Reaktion verläuft naturgemäss bis zu einem Gleichgewicht, das durch die Flüchtigkeit des Anilins fortlaufend gestört wird, sodass sich die Reaktion im Sinne des Pfeils verschiebt und sich die Menge schädlicher Säure vergrössert. Ist nun ein Oxydationsmittel zugegen, so wird das Anilin zum grössten Teil zur Oxydation verbraucht, also vollständig aus dem Gleichgewicht entfernt. Abgesehen von der Flüchtigkeit der Komponenten resultieren als Endprodukte der Reaktion das Anilinschwarz einerseits und andererseits eine Säurekomponente des ursprünglichen Anilinfarbbades. Aus dieser Ueberlegung ist bei Betrachtung unserer Versuche zu folgern, dass bei Gegenwart des Oxydationsmittels die Säurebildung und damit die Hydrozellulosebildung grösser ist als bei Abwesenheit desselben, die Festigkeitseinbussen unserer Blindproben also nur Ausdrücke einer minimalen Hydrozellulosebildung bei den wirklichen Anilinschwarzversuchen darstellen.

Besondere Aufmerksamkeit wurde dem technisch wichtigen Kollamin zugewandt, das vielfach den Anilinfarbbädern beigemengt wird, um die Faserschädigungen zu vermindern. Tatsächlich zeigt das mit «Kollaminschwarz» gefärbte Gewebe (Versuch 3) eine gegenüber Versuch 1 um etwa 30 % verminderte Festigkeitseinbusse. Das technische «Kollamin», eine dunkelbraune Flüssigkeit, besteht aus einer wässrigen Lösung von etwa 50 % Rhodanammonium und etwa 10 % p.Phenylendiamin. Ein von uns im gleichen Verhältnis hergestelltes Gemisch dieser Komponenten, dem Anilinfarbbad in gleicher Menge zugesetzt, zeigte einen schonenden Effekt von gleicher Grössenordnung (Versuch 4). Aus Versuch 5 und 6 ist zu entnehmen, dass diese Schutzwirkung lediglich dem Rhodanammonium zukommt, während ein Vergleich der gefärbten Proben zeigte, dass die p.Phenylendiaminkomponente verbessernd auf die Nuance des erzielten Schwarz einwirkt. Es ist augenfällig, dass bei allen Blindversuchen die Grösse der Faserschädigung nahezu unabhängig von den Beimengungen in den «Farbbädern» gleich bleibt. Schreibt man die Schutzwirkung des Rhodanammoniums seiner Fähigkeit zu, die aus dem Anilinsalz abgespaltene Säure durch die schwächere und unschädliche Rhodanwasserstoffsäure zu ersetzen, so erklärt sich die im Falle der Blindproben noch immer hohe Faserschädigung nur dadurch, dass die Dissoziationsfähigkeit des Rhodanwasserstoffsauren Anilins als wesentlich grösser anzunehmen ist wie die des salzsauren oder ferrocyanwasserstoffsauren Anilins, die grosse Menge der schwächeren Säure in ihrer schädigenden Wirkung also ungefähr gleichkommt der Wirkung einer geringeren Menge der stärkeren Säure.

Da aus der Tatsache, dass die Blindproben geringere Einbussen an Faserfestigkeit aufweisen, noch nicht auf eine Oxyzellulosebildung geschlossen werden konnte, versuchten wir durch Anwendung der eindeutigen Zinn- und Bleireaktionen zu einem diesbezüglichen Ergebnis zu kommen. Zunächst war festzustellen, ob nicht das Anilinschwarz als solches imstande ist, zweiwertiges Zinn oder Blei in nennenswerten Mengen aus Zinnchlorür- oder Bleiacetatlösungen aufzunehmen. Zu diesem Zweck stellten wir uns nach einer Vorschrift von Willstätter und Dorogi[1]) ein Vanadinchloratschwarz und ein Oxydationsschwarz nach Green her.

Das Vanadinchloratschwarz wurde gewonnen durch 48stündige Oxydation in der Kälte von 26 gr Anilinhydrochlorid mit 300 cm^3 Wasser mit einer Mischung von 0,05 gr Ammoniumvanadat und 13 gr Kaliumchlorat in 200 cm^3 Wasser; das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, bis zum klaren Ablaufen des Waschwassers mit dest. Wasser ausgekocht und schliesslich mit Alkohol-Aether gewaschen und im Vakuum bei 105° getrocknet. Zur Darstellung des Oxydatiosschwarz nach Green versetzte man eine Lösung von 26 gr Anilinhydrochlorid in 300 cm^3 Wasser mit einer Mischung von 10 gr Kupfersulfat und 0,5 gr p.Phenylendiamin in 200 cm^3 Wasser und saugte durch das Lösungsgemisch auf dem Wasserbade 48 Stunden lang einen mässigen Luftstrom. Das filtrierte Oxydationsprodukt wurde mehrmals mit 2 n Schwefelsäure ausgekocht, bis die Waschflüssigkeit nahezu farblos ablief, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vakuum bei 105° getrocknet.

In gleicher Weise wie zu prüfende Oxyzellulosenmaterialien mit Bleiacetat behandelt, nahm das Oxydationsschwarz nach Green eine geringe Menge Blei auf, das Anilinschwarz mit Vanadinsalz hingegen gar keines. Ein salpetersaurer Auszug lieferte bei der Elektrolyse kein Bleidioxyd. Beim Imprägnieren mit Zinnchlorürlösungen traten jedoch Komplikationen auf. Die Anilinschwarze wurde zu dunkelgrünen Substanzen reduziert, welche sich nach dem Auswaschen als stark zinnhaltig erwiesen. Ein salzsaurer Auszug verbrauchte grosse Mengen Jodlösung, veraschte Proben hinterliessen viel SnO_2.

Die Bleireaktion schien also geeignet, um als Reagens auf Oxyzellulose in den anilinschwarz gefärbten Geweben zur Anwendung zu kommen. Quantitative Vorversuche orientierten uns jedoch darüber, dass die Mengen des aufgenommenen Bleis viel zu gross waren, als dass sie allein durch das Vorhandensein von Oxyzellulose hätten erklärt werden können. Von den gefundenen Werten seien zwei angeführt:

[1]) Ber. 42, 4128 (1909).

Anilinschwarzversuch 1.

Als PbO_2 gefunden pro gr Ware = 11,7 mg

Anilinschwarzversuch 7.

Als PbO_2 gefunden pro gr Ware = 8,7 mg

Eine Bleiaufnahmebestimmung an einer Anilinschwarzprobe, auf welche kein Oxydationsmittel zur Einwirkung kam (Versuch 1a) und welche demgemäss einen Bleigehalt von der Grössenordnung des Ausgangsmaterials hätte aufweisen müssen, lieferte ebenfalls einen ausserordentlich hohen Wert:

Anilinschwarzversuch 1a.

Als PbO_2 gefunden pro gr Ware = 10,6 mg

Ausgangsmaterial.

Als PbO_2 gefunden pro gr Ware = 2,4 mg

Da alle Proben der Anilinschwarzversuchsserie, die ohne Oxydationsmittel in der Färbeflotte dargestellt waren, intensiv mit Berlinerblau angefärbt waren, vermuteten wir, dass dieses in doppelter Umsetzung Blei aus Bleiacetatlösungen aufzunehmen vermochte und auf diese Weise hohe Oxyzellulosewerte vortäuschen konnte. In der Tat lieferten die Blindproben nach dem Herunterlösen des Berlinerblaus mit warmer verdünnter Sodalösung Bleiwerte, die denen unoxydierter Zellulose (Ausgangsmaterial) nahekamen:

Anilinschwarzversuch 1a.

Als PbO_2 gefunden pro gr Ware = 4,0 mg

Ausgangsmaterial.

Als PbO_2 gefunden pro gr Ware = 2,4 mg

Durch wiederholen der Sodabehandlung konnte der Wert noch auf 3,3 mg herabgedrückt werden. Nun bestimmen wir das Bleiaufnahmevermögen bei sämtlichen ausgeführten Anilinschwarzversuchen. Wir gingen dabei so vor, dass ca. 3 gr schwere Gewebestreifen in eine 60° heisse, 1 %ige Sodalösung gebracht, 10 Minuten darin bewegt und hierauf kräftig mit fliessendem Wasser gespült wurden. Danach wurde 10 Minuten lang mit einer 1 %igen, 60° warmen Salzsäurelösung behandelt und erneut kräftig ausgespült. Nach einer Wiederholung des ganzen Prozesses wurde schliesslich mehrmals mit dest. Wasser ausgekocht, die Proben getrocknet und gewogen. Nach dem Imprägnieren und Waschen auf übliche Weise ergab die elektrolytische Bleibestimmung folgende Werte:

Anilinschwarzprobe.	mg PbO_3 pro gr Ware	Differenz. zw. Vers. u. Blindvers.
Versuch 1. Ferrocyanschwarz	3,3	0,2
Versuch 1a.	3,1	
Versuch 2. Ferricyanschwarz	3,5	0,2
Versuch 2a.	3,3	
Versuch 3. Ferrocyanschwarz mit Kollamin	4,1	1,1
Versuch 3a.	3,0	
Versuch 4. Ferrocyanschwarz mit NH_4SCN und p.Phenylendiamin	3,9	1,2
Versuch 4a	2,7	
Versuch 5. Ferrocyanschwarz mit p.Phenylendiamin	5,9	2,3
Versuch 5a	3,6	
Versuch 6. Ferrocyanschwarz mit NH_4SCN	2,5	0,0
Versuch 6a	2,5	
Versuch 7. Kupferoxydationsschwarz	6,4	4,0
Versuch 7a	2,4	
Versuch 8. Anilinsalz allein	2,6	—
Ausgangsmaterial	2,4	—

Trotz einer Festigkeitseinbusse von 30 % nimmt Probe 8, ein nur mit Anilinsalz ausgeführter Parallelversuch, nicht mehr Blei auf als das ungeschädigte Ausgangsmaterial. Bei der Ferrocyanschwarzprobe (Versuch 1) ist zwar die absolute Bleiaufnahme eine grössere als beim Ausgangsmaterials, jedoch nur verschwindend grösser als die der zugehörigen Blindprobe (Versuch 1a), bei welcher wegen Abwesenheit eines Oxydationsmittels im Färbebade Oxyzellulosebildung ausgeschlossen war. Derselbe Befund zeigt sich bei einem Vergleich von Versuch 2 und 6 mit den Blindversuchen 2a und 6a. Es ist augenfällig, dass die Anilinschwarzversuche 3, 4 und 5 wesentlich höhere Bleiwerte aufweisen als die zugehörigen Blindversuche 3a, 4a und 5a, vor allem aber mehr Blei aufnehmen als Versuch 1. Da bei Versuch 3 und 4 die Einbussen an Reissfestigkeit wesentlich geringer waren als bei Versuch 1, erscheint dieser Befund zunächst unverständlich. Wir erinnern uns jedoch, dass das Anilinschwarz in Substanz, welches mit p.Phenylendiamin als Sauerstoffüberträger hergestellt wurde, geringe Mengen Blei aus Bleiacetatlösung aufzunehmen vermochte. Da nun alle die Anilinversuche, welche ein erhöhtes Bleiaufnahmevermögen aufweisen, als Bestandteil der Färbeflotte p.Phenylendiamin enthielten, liegt die Vermutung nahe, dass eben dieses oder ein Oxydationsprodukt desselben für die erhöhte Bleiaufnahme verantwortlich zu machen ist.

Wie dem auch sei, man erkennt an den Ergebnissen von Versuch 1, 2 und 6 deutlich, dass von einer Oxyzellulosebildung bei Herstellung von Dampfanilinschwarz auf der Faser keine Rede sein kann. Damit ergeben sich neue Gesichtspunkte für künftige Untersuchungen,welche die Herabsetzung der Festigkeitseinbussen beim Dampf-Anilinschwarzprozess verfolgen; man wird das Hauptaugenmerk darauf zu richten haben, die für die Schädigung ausschliesslich verantwortlichen, thermisch und hydrolytisch abgespaltenen Säuren unschädlich zu machen oder aber die Dissoziation der Anilinsalze als solche hintanzuhalten.

Unklar ist das Ergebnis von Versuch 7. Das Bleiaufnahmevermögen gegenüber einer Blindprobe (Versuch 7a) ist in ziemlich starkem Masse erhöht. Wir sind uns darüber klar, dass die Möglichkeit der Oxyzellulosebildung bei dieser Art der Anilinschwarzfärbung wesentlich grösser ist als bei der Herstellung von Dampfanilinschwarz: Die Voroxydation vollzieht sich während einer Zeit von 20 Minuten bei erhöhter Temperatur und unter deutlicher Selbsterhitzung des Materials. Trotzdem möchten wir auch hier nicht die Möglichkeit von der Hand weisen, dass dieses Anilinschwarz selbst oder irgend ein Nebenreaktionsprodukt der Oxydation Blei aus Bleiacetatlösung aufzunehmen imstande ist und so eine Oxyzellulosebildung lediglich vortäuscht.

Zusammenfassung.

Der grösste und wichtigste Teil der Veröffentlichungen über die Eigenschaften, den Nachweis, die chemische Natur der Oxyzellulose und ihre Bildung bei einigen technisch wichtigen Prozessen wurde zusammengestellt und nach sachlichen Gesichtspunkten geordnet.

Mit Natriumhypochloritlösung geschädigte Zellulose wurde einer Extraktion mit heissem Wasser und mit Wasserdampf unterworfen, wobei eine kontinuierliche Abgabe von reduzierender Substanz an die Waschflüssigkeit festgestellt werden konnte. Durch eingehendes Studium des Extraktionsverlaufes an Hand der Kupferzahl gelang es, zu zeigen, dass die extrahierbaren Zelluloseabbauprodukte adsorptiv von der Zellulosesubstanz festgehalten werden und dass im Verlaufe der Extraktion kein hydrolytischer Abbau der Oxyzellulose stattfindet.

Untersuchungen über das Reduktionsvermögen, die Säurenatur und die Rotationsdispersion einer Kupferoxydammoniaklösung bewiesen die Nichtidendität des extrahierten Materials mit reiner Zellulose.

Die durch ein besonderes, mit grossen Mengen arbeitendes Extraktionsverfahren gewonnenen Oxyzelluloseabbauprodukte liessen sich in drei Fraktionen zerlegen: eine neutrale, nahezu ausschliesslich zu d'Glukose hydrolysierbare Fraktion, eine saure Fraktion, die bei der Hydrolyse als Bestandteil d'Glukose abspaltete und in einen dritten, ebenfalls sauer reagierenden Anteil, der d'Zuckersäure enthielt. Eine Betrachtung über die Ergebnisse der Extraktion führte zu dem Schluss, dass der primäre Angriff der HOCl auf das Zellulosemolekül in einer weitgehenden Hydrolyse besteht und erst die Hydrolysenprodukte sekundär einer Oxydation anheimfallen. Die von mehreren Forschern ausgesprochene Vermutung auf die Gegenwart von d'Glukuronsäure konnte auf Grund eingehender Untersuchung der Extraktionsprodukte nicht bestätigt werden.

Die Beobachtung, dass oxydative Abbauprodukte der Zellulose mit Bleiacetat schwerlösliche Verbindungen zu liefern imstande sind, wurde verwendet, um eine qualitative Nachweisreak-

tion auf Oxyzellulose auszuarbeiten. Ein ausserordentlich empfindlicher Indikator für das von oxydierter Zellulose aufgenommene Blei wurde in Gestalt einer wässrigen Aufschlämmung von Cochenille gefunden.

Die qualitativen Nachweisreaktionen mit Bleiacetat und mit Zinnchlorür wurden quantitativ ausgebaut. Die Zinnmethode erwies sich hierbei als besonders geeignet durch die Möglichkeit einer raschen und genügend genauen Zinnbestimmung auf titrimetrischem Wege.

Der Chemismus der Oxyzellulosereaktionen mit Bleiacetat und Zinnchlorür wurde untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass von beiden Metallsalzen eine bestimmte Menge von der Zellulosesubstanz adsorbiert wird, ein weiterer Betrag aber durch die Oxydationsprodukte der Zellulose aufgenommen wird und zwar in Mengen, die den COOH' Gruppen der Oxyzellulose stöchiometrisch entsprechen.

Eine Untersuchung zur Frage der Oxyzellulosebildung beim Anilinschwarzprozess an Hand von Reissversuchen und direkten Oxyzellulosebestimmungen mittels der Bleireaktion zeigte, dass von einer merkbaren Oxydation der Faser beim gewöhnlichen Dampfanilinschwarzprozess keine Rede sein kann. Bei einem Kupferoxydationsschwarz blieb das Ergebnis unklar.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Fritz Lorenz, am 22. September 1907 in Dornach bei Mülhausen i/E. als Sohn des Fabrikdirektors Fritz Lorenz.

Ich besuchte erst in Lörrach, später in Schopfheim die Oberrealschule, wo ich mir an Ostern 1926 das Reifezeugnis erwarb. Von da ab widmete ich mich dem Studium der Chemie: S. S. 1926 bis einschliesslich W. S. 1927/28 an der Universität Freiburg i/Br., S. S. 1928 bis einschliesslich W. S. 1928/29 an der Universität Frankfurt, S. S. 1929 an der Sächs. Techn. Hochschule Dresden. Mein erstes Verbandsexamen bestand ich an der Universität Freiburg, mein zweites an der Universität Frankfurt.

Im November 1929 immatrikulierte ich mit an der Universität Basel, wo ich bis Juli 1931 vorliegende Dissertation ausführte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Freiburg: R. Schwarz, H. Staudinger, H. Lecher, G. Mie.

In Frankfurt: J. v. Braun, R. Borsche, F. Mayer, R. Lorenz, A. Magnus, R. Nacken.

In Dresden: W. König, A. Herzog, A. Lottermoser, P. Krais.

In Basel: H. Rupe, P. Ruggli, M. Reinhard, A. L. Bernoulli.

All diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die allzeit reiche Beratung, Anleitung und Unterstützung danke ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. R. Haller, Basel, aufs herzlichste.

Herrn Prof. Dr. H. Rupe und Herrn Prof. Dr. P. Ruggli danke ich noch besonders für das mir freundlichst gewährte Gastrecht sowie für ihr mir stets bewiesenes Entgegenkommen und Interesse; ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach für die freundliche Ueberlassung eines Polarimeters und der Firma «Druckerei und Appretur Brombach A.-G.» für die Ermöglichung einiger technischer Untersuchungen.